

**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI GENOVA
SCUOLA POLITECNICA
DICCA**

Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica e Ambientale



**TESI DI LAUREA MAGISTRALE
IN
INGEGNERIA CIVILE**

**Caratterizzazione sperimentale delle prestazioni di
accumulo di energia termica in compositi contenenti
aggregati lignei impregnati con PCM e rivestimenti
polimero-sabbia funzionalizzati con PCM**

Relatori:

Prof. Antonio Caggiano

Prof. Saulo Rocha Ferreira

Candidato: Alice Rossi

Anno Accademico 2024/2025

Abstract

La crescente domanda di efficienza energetica e la necessità di ridurre l'impatto ambientale del settore delle costruzioni richiedono lo sviluppo di materiali innovativi in grado di coniugare elevate prestazioni termiche, sostenibilità e compatibilità con i principi di economia circolare. In questo contesto, la presente tesi di laurea magistrale si inserisce nell'ambito della ricerca dedicato a compositi cementizi multifunzionali, esplorando l'integrazione di materiali a cambiamento di fase e aggregati biologici. L'obiettivo principale è la caratterizzazione sperimentale di malte contenenti aggregati lignei riciclati con un duplice livello di PCM per un accumulo termico multiscala. Gli aggregati sono stati prodotti attraverso un processo innovativo che prevede l'impregnazione sottovuoto del legno con un bio-PCM a base rinnovabile e l'applicazione di un rivestimento funzionalizzato contenente PCM microincapsulato (MPCM). Sono state testate due formulazioni con diversa quantità di MPCM nel rivestimento per valutarne l'effetto sulle proprietà del materiale. La sperimentazione, condotta presso i laboratori DICCA di Genova, ha incluso prove meccaniche (flessione), termiche (calorimetria DKK e Hotbox). I risultati sono stati confrontati con una malta tradizionale e una con aggregati solo impregnati, per isolare il contributo specifico del rivestimento. I risultati delle prove meccaniche mostrano che l'incorporazione di aggregati NRG-Wood rivestiti, sebbene riduca la resistenza a flessione rispetto alla malta OPC, non compromette in modo significativo le prestazioni rispetto alla sola impregnazione. Dall'analisi delle curve forza-spostamento emerge un comportamento duttile per entrambe le miscele con aggregati lignei, con un aumento della tenacità di oltre un ordine di grandezza rispetto alla malta OPC, a testimonianza dell'effetto di "cucitura" delle fessure operato dagli aggregati fibrosi. Le prove di caratterizzazione termica hanno evidenziato l'efficacia della strategia a doppio strato di PCM. La presenza del rivestimento funzionalizzato introduce un secondo livello di accumulo termico che si somma a quello del bio-PCM impregnato, amplificando l'inerzia termica del composito. L'analisi comparativa tra le due formulazioni rivela una chiara correlazione tra la quantità di MPCM e le prestazioni termiche. Questi materiali rappresentano una valida soluzione per la riqualificazione energetica degli edifici, contribuendo a ridurre i consumi per la climatizzazione, smorzare le escursioni termiche giornaliere e migliorare il comfort abitativo, in linea con gli obiettivi di transizione ecologica.

Indice

Capitolo 1 - Introduzione	1
1.1 La crisi energetica globale e il fenomeno della povertà energetica	1
1.2 Soluzioni strategiche con accumulo di energia termica.....	4
1.3 Quadro normativo e obiettivi di sostenibilità in Europa e Italia	6
1.4 Edilizia sostenibile: materiali innovativi, riciclati e a basso impatto ambientale	7
1.5 Originalità e obiettivi della ricerca	10
Capitolo 2 – L’accumulo di energia termica e i materiali a cambiamento di fase	12
2.1 I sistemi di Accumulo di Energia Termica (TES)	12
2.2 Accumulo di calore sensibile (SHTES)	13
2.2.1 Principi fisici e modellazione matematica	13
2.2.2 Materiali per accumulo sensibile.....	14
2.2.3 Vantaggi e limitazioni dei sistemi SHTES.....	15
2.3 Accumulo di calore termochimico (TCTES)	15
2.3.1 Principi fisici e modellazione matematica	15
2.3.2 Materiali per accumulo termochimico	16
2.3.3 Vantaggi e limitazioni dei sistemi TCTES.....	17
2.4 Accumulo di calore latente (LHTES) e PCM	19
2.4.1 Principi fisici e modellazione matematica	19
2.4.2 Classificazione e Proprietà dei PCM	20
2.4.3 Miglioramento della conducibilità termica dei PCM.....	24
2.4.4 Il fenomeno del supercooling.....	25
2.5 Tecniche di incapsulamento dei PCM	26
2.5.1 Macroincapsulamento	27
2.5.2 Microincapsulamento	28
2.5.3 Nanoincapsulamento	29
2.6 Caratterizzazione termofisica dei PCM	29
2.6.1 Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC)	30
2.6.2 Metodo T-History.....	31
2.6.3 Metodo T-Melting (CHF).....	32
2.7 Applicazioni dei PCM in edilizia.....	32
2.7.1 Sistemi passivi.....	32

2.7.2 Sistemi attivi.....	33
2.8 Prospettive future	33
Capitolo 3 – Materiali e metodologie sperimentali.....	35
3.1 Materiali.....	35
3.1.1 Cemento	35
3.1.2 Sabbia.....	36
3.1.3 Bio-PCM	37
3.1.4 PCM microincapsulato (MPCM)	41
3.1.5 Adesivo poliuretanico e diluente.....	41
3.1.6 Legno riciclato.....	42
3.1.7 Additivi.....	42
3.2 Preparazione degli aggregati NRG-Wood	42
3.2.1 Impregnazione con bio-PCM	42
3.2.2 Rivestimento con MPCM, adesivo PU e diluente.....	43
3.2.3 Interramento in sabbia fine.....	44
3.3 Preparazione dei campioni.....	45
3.3.1 Miscelazione.....	45
3.3.2 Confezionamento	47
3.3.3 Stagionatura.....	48
3.4 Prove meccaniche	48
3.4.1 Prova di flessione	48
3.5 Caratterizzazione termica.....	51
3.5.1 Calorimetria dinamica sferica (DKK)	51
3.5.2 Prova Hotbox.....	53
Capitolo 4 – Risultati sperimentali.....	58
4.1 Caratterizzazione meccanica.....	58
4.1.1 Risultati sperimentali.....	58
4.1.2 Analisi delle curve forza-spostamento	60
4.1.3 Analisi statistica dei risultati	63
4.1.4 Correlazione tra rivestimento e proprietà meccaniche	64
4.1.5 Discussione dei meccanismi di rinforzo.....	65
4.1.6 Sintesi e conclusioni.....	65
4.2 Caratterizzazione termica.....	66
4.2.1 Analisi DSC del rivestimento con MPCM.....	66

4.2.2 Calorimetria dinamica sferica (DKK)	68
4.2.3 Prova Hotbox.....	76
Capitolo 5 - Conclusioni.....	84
5.1 Proprietà meccaniche	84
5.2 Proprietà termiche	86
5.3 Conclusioni finali.....	86
5.4 Sviluppi futuri	86
Riferimenti bibliografici	90

Capitolo 1

Introduzione

L'analisi e la caratterizzazione di materiali da costruzione ecocompatibili costituiscono ad oggi un ambito di ricerca prioritario per far fronte alle sfide globali connesse al cambiamento climatico e al consumo delle risorse. Con la crescente richiesta di soluzioni abitative green e ad alta efficienza energetica, diventa indispensabile l'implementazione di approcci innovativi volti a decarbonizzare il settore delle costruzioni. L'impiego di materiali sostenibili rappresenta una leva strategica per ottimizzare il rendimento energetico degli involucri edilizi, prolungare la vita utile delle opere e mitigare l'impatto ambientale lungo l'intero ciclo di vita. Investire in un'edilizia più responsabile risulta pertanto determinante per favorire l'equilibrio ecologico, garantire una gestione efficiente delle risorse e assicurare la resilienza e il benessere delle generazioni future. L'integrazione di materiali avanzati e tecnologie innovative nei processi costruttivi è pertanto imprescindibile per il raggiungimento di tali obiettivi e per la transizione verso un ambiente costruito a ridotto impatto ecologico.

1.1 La crisi energetica globale e il fenomeno della povertà energetica

La crisi energetica si verifica quando il fabbisogno di energia di una società non può più essere soddisfatto con i mezzi e le riserve disponibili, generando conseguenze di enorme portata sulla vita sociale ed economica di un paese. Sebbene esempi di tale fenomeno siano rintracciabili in tutta la storia moderna, dalla carenza di legname nell'Inghilterra del XVIII secolo alle crisi petrolifere degli anni '70, la crisi attuale presenta caratteristiche di particolare complessità, essendo strettamente intrecciata con le preoccupazioni relative al cambiamento climatico, alla volatilità geopolitica dei mercati delle fonti fossili e alla necessità di una transizione energetica giusta e inclusiva [1][2].

Secondo il World Energy Outlook-2025 (WEO-2025), diversi paesi chiave nella produzione di energia sono parti coinvolte in conflitti in corso (in particolare la Russia a seguito dell'invasione dell'Ucraina nel 2022) o sono vulnerabili alle ripercussioni dell'instabilità in Medio Oriente. Allo stesso tempo, le prospettive economiche rimangono offuscate da tensioni commerciali, debolezze fiscali e alti livelli di debito. Le preoccupazioni per la sicurezza e l'accessibilità economica dell'approvvigionamento energetico sono aumentate durante la crisi energetica globale del 2022 e, nel frattempo, il rapido cambiamento tecnologico prosegue, accelerando la diffusione di tecnologie energetiche come le batterie di nuova generazione e l'avanzamento dell'intelligenza artificiale. Nonostante questa turbolenza, la domanda di servizi energetici è in aumento a causa della crescita dell'economia globale e dell'incremento della popolazione mondiale, seppur molte persone nel mondo non godano ancora dei benefici che l'energia moderna può offrire, mentre le emissioni del settore energetico sono strettamente legate ai rischi e agli impatti del cambiamento climatico, che diventano più chiari con il passare degli anni [3].

Dall'analisi approfondita della crisi energetica europea emerge che i conflitti, le condizioni climatiche severe, le pandemie e la dipendenza dell'UE da un quadro energetico incentrato sul gas naturale importato hanno intensificato lo squilibrio esistente tra domanda e offerta [4]. Questa crisi ha innescato significative perturbazioni nell'economia globale, portando ad un notevole aumento dei prezzi delle materie prime petrolifere globali.

Negli ultimi anni, questa crisi ha assunto i contorni di una vera e propria emergenza sociale, manifestandosi in modo drammatico attraverso il fenomeno della povertà energetica. Questa condizione, definita dalla Commissione Europea come l'incapacità di una famiglia di garantire un adeguato livello di servizi energetici domestici a un costo accessibile [5], colpisce milioni di cittadini europei. La povertà energetica è descritta come la mancanza di accesso all'elettricità e la dipendenza dalla biomassa convenzionale per scopi di cottura e riscaldamento, con circa 2,4 miliardi di persone nel mondo che dipendono da combustibili solidi tradizionali per il loro fabbisogno energetico domestico [6].

La crisi energetica non è solo una questione economica, ma anche di salute pubblica e di equità sociale: vivere in case troppo fredde d'inverno e troppo calde d'estate aumenta il rischio di malattie respiratorie e cardiovascolari, compromette il benessere psicologico [7] e a lungo andare può anche limitare le opportunità di istruzione e lavoro. Il settimo obiettivo di sviluppo sostenibile delle Nazioni Unite si impegna a garantire l'accesso universale a servizi energetici convenienti, affidabili, sostenibili e moderni entro il 2030 [8]. Il raggiungimento di questo obiettivo offrirebbe significativi benefici per la salute, l'ambiente e l'economia, ed è essenziale per promuovere lo sviluppo sostenibile e alleviare la povertà energetica in tutto il mondo [9].

Le cause della povertà energetica sono molteplici e interconnesse: bassi redditi familiari, prezzi elevati dell'energia e l'inefficienza energetica del patrimonio edilizio [10]. Proprio quest'ultima causa è la ragione dello sviluppo dell'ambito di ricerca in cui si inserisce la presente tesi. Edifici vecchi, con involucri disperdenti, privi di adeguato isolamento termico e con impianti obsoleti, richiedono un dispendio energetico elevatissimo per mantenere condizioni di comfort abitativo, intrappolando le famiglie a basso reddito in un circolo vizioso di bollette insostenibili e disagio abitativo [11]. Un quadro chiaro e sintetico della ripartizione dei consumi energetici in un'abitazione tipo è fornito dal recente Devon Retrofit Guide (2024), che a sua volta elabora i dati ufficiali del BEIS (Department for Business, Energy & Industrial Strategy) [12]. Questo studio, sebbene focalizzato sul patrimonio edilizio del Regno Unito, offre uno spunto di analisi valido anche per il contesto europeo, caratterizzato da tipologie edilizie e fabbisogni energetici simili. Come evidenziato nel documento, in una casa tipica il riscaldamento degli ambienti rappresenta la voce di consumo energetico più significativa. Il principio guida è che, sebbene ogni intervento (dall'isolamento all'impiantistica) concorra alla realizzazione di un'abitazione a zero emissioni di carbonio (net-zero carbon home), gli elementi con il maggiore impatto energetico sono quelli su cui è prioritario intervenire.

L'analisi dei paesi europei nell'ultimo decennio rivela una correlazione tra il mix di fonti energetiche e i livelli di povertà energetica, misurati dalla percentuale di popolazione che non è in grado di mantenere adeguatamente calde le proprie case. I paesi con una minore prevalenza di povertà energetica tendono ad avere una quota maggiore di generazione da

fonti rinnovabili o portafogli energetici diversificati, contribuendo a una fornitura di elettricità stabile e a prezzi più bassi [13].

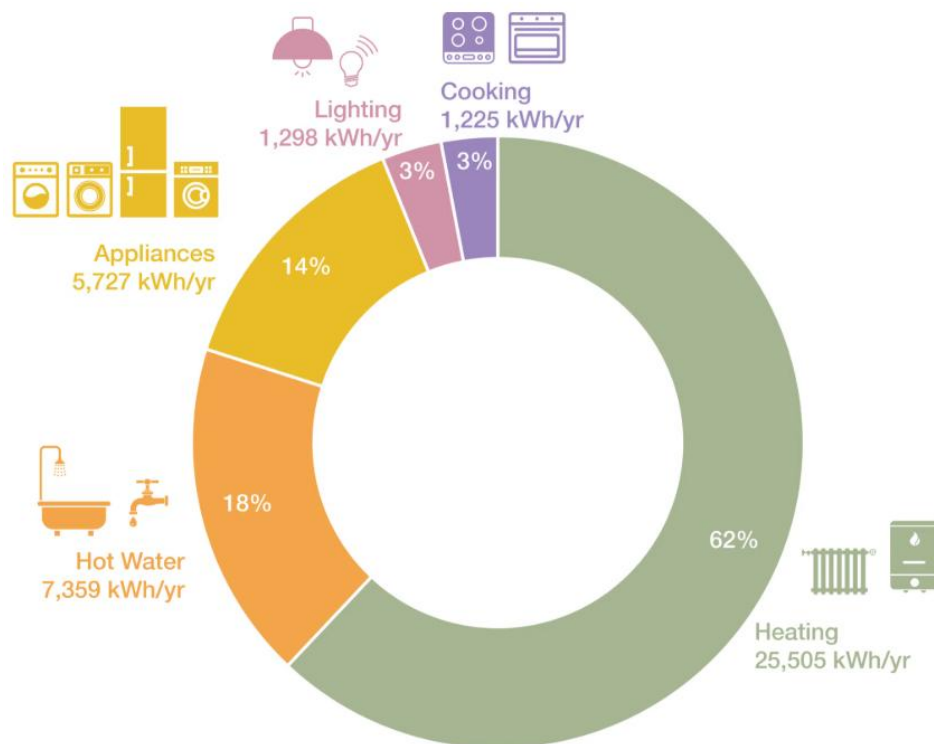


Figura 1.1 – Dati tipici di consumo energetico per destinazione d'uso per una casa nel Regno Unito nel 2021. Fonte: dati Energy Consumption in the UK (ECUK) del BEIS.

1.2 Soluzioni strategiche con accumulo di energia termica

In questo contesto, il miglioramento dell'efficienza energetica degli edifici rappresenta una strategia fondamentale non solo per mitigare la crisi climatica riducendo le emissioni di gas serra, ma anche per contrastare la povertà energetica, abbassando i consumi e, di conseguenza, i costi [14]. L'efficienza energetica è definita come la pratica di utilizzare meno energia per fornire lo stesso servizio o raggiungere lo stesso livello di funzionalità [5]. Nel contesto degli edifici, l'efficienza energetica è fondamentale per gestire il consumo energetico, ridurre i costi e garantire un ambiente di vita confortevole all'interno degli edifici. La rapida espansione dell'industria delle costruzioni ha reso quest'ultima una forza trainante dietro la crescente domanda mondiale di energia. L'aumento della domanda energetica comporta ripercussioni negative sulla qualità della vita e

sull'equilibrio ambientale, contribuendo a fenomeni quali il riscaldamento globale, la riduzione dello strato di ozono e, conseguentemente, l'accelerazione del cambiamento climatico irreversibile, nonché l'insorgenza di patologie correlate all'inquinamento atmosferico [10]. L'implementazione di misure di efficienza energetica negli edifici non si configura esclusivamente come una strategia di riduzione dei consumi energetici, bensì come un approccio integrato in grado di generare molteplici benefici ambientali [14], sanitari [11] e climatici. Essa contribuisce, infatti, alla diminuzione delle emissioni di gas serra, in particolare di anidride carbonica [15], alla mitigazione degli impatti ambientali connessi alla produzione e al trasporto dell'energia, nonché alla riduzione dei rischi per la salute umana derivanti dall'esposizione a inquinanti atmosferici. Inoltre, l'efficienza energetica gioca un ruolo chiave nel contrastare i processi di cambiamento climatico irreversibile [16], favorendo una maggiore sostenibilità del sistema edificio-territorio.

Il miglioramento dell'efficienza energetica negli edifici è quindi uno strumento fondamentale non solo per mitigare gli impatti ambientali, ma anche per garantire la sostenibilità delle risorse energetiche nel lungo termine e raggiungere gli obiettivi stabiliti dal Protocollo di Kyoto [10]; infatti, è diventato un requisito obbligatorio e parte integrante dell'edilizia ecologica e sostenibile [17].

Tuttavia, la semplice coibentazione degli edifici, per quanto necessaria, non è sufficiente ad affrontare una delle principali sfide poste dalla transizione energetica: la discontinuità delle fonti rinnovabili e la variabilità dei carichi termici.

È in questo contesto che si inserisce l'accumulo di energia termica (Thermal Energy Storage, TES). Questa tecnologia consente di immagazzinare temporaneamente l'energia sotto forma di calore per utilizzarlo in un momento successivo, disaccoppiando temporalmente la domanda dall'offerta energetica [15]. L'accumulo di energia termica svolge un ruolo cruciale nel mitigare gli squilibri temporali e spaziali tra offerta e domanda di energia, rendendolo una significativa via per il recupero energetico [18].

Le sue applicazioni in edilizia sono molteplici e di grande interesse:

- Sfruttamento delle fonti rinnovabili: L'accumulo termico permette di immagazzinare il calore solare raccolto durante le ore diurne per rilasciarlo

durante la notte, quando l'irraggiamento solare è assente, aumentando l'autoconsumo e riducendo la dipendenza dalla rete elettrica [16].

- Gestione dei picchi di domanda: Accoppiando le pompe di calore classiche a sistemi di accumulo di energia termica per spostare il carico elettrico dalle ore di picco a quelle fuori picco notturne, in cui l'energia elettrica è in genere meno costosa, e rilasciando poi durante la giornata successiva l'energia accumulata, è possibile ridurre i picchi di domanda sulla rete elettrica e ottenere significativi risparmi in bolletta per l'utente finale [19].
- Miglioramento del comfort abitativo: L'accumulo termico nell'involucro edilizio agisce come un volano termico, smorzando le escursioni termiche giornaliere. In pratica, mantiene gli ambienti più freschi durante il giorno e più caldi durante la notte, migliorando il benessere degli occupanti senza un consumo aggiuntivo di energia [6].

1.3 Quadro normativo e obiettivi di sostenibilità in Europa e Italia

L'importanza strategica dell'efficienza energetica in edilizia e dell'integrazione di tecnologie innovative come l'accumulo termico è stata pienamente recepita a livello normativo europeo e nazionale. L'Unione Europea ha posto la transizione ecologica al centro delle sue politiche, a partire dal Green Deal Europeo, che fissa l'ambizioso obiettivo di raggiungere la neutralità climatica entro il 2050 [9].

Un pilastro fondamentale di questa strategia è la direttiva EPBD (Energy Performance of Buildings Directive), nota come "Direttiva Case Green". La sua più recente revisione, approvata nel 2024, stabilisce obiettivi progressivi e vincolanti per la riduzione dei consumi energetici del patrimonio edilizio, a partire dagli edifici più inefficienti [17]. La direttiva introduce l'obbligo di emissioni zero per i nuovi edifici e promuove fortemente la riqualificazione profonda di quelli esistenti, riconoscendo il ruolo chiave dell'innovazione tecnologica e dell'integrazione delle energie rinnovabili.

In Italia, questi obiettivi sono recepiti e declinati attraverso strumenti come il Piano Nazionale Integrato per l'Energia e il Clima (PNIEC) e le normative nazionali, a partire

dal decreto legislativo 192/2005 e successive modifiche, che recepiscono le direttive europee [13]. Secondo i dati del VI Rapporto Annuale sulla Certificazione Energetica degli Edifici (RACEE) pubblicato da ENEA e CTI nel 2025, il patrimonio edilizio nazionale presenta ancora un'elevata incidenza di immobili energeticamente inefficienti: il 45,3% degli edifici residenziali certificati rientra nelle classi energetiche F e G, le meno performanti [20]. Tale dato, seppur in miglioramento rispetto agli anni precedenti [21], colloca l'Italia tra i Paesi europei con il più alto tasso di edifici energivori, configurando un parco immobiliare caratterizzato da una significativa obsolescenza tecnologica e prestazionale [22]. La riqualificazione energetica di tale patrimonio non costituisce pertanto un mero adempimento normativo alla Direttiva EPBD IV (UE 2024/1275), bensì rappresenta uno strumento strategico multisettoriale: consente di ridurre la dipendenza energetica dall'estero attraverso la riduzione dei consumi per climatizzazione; attiva filiere produttive nel settore delle costruzioni e delle tecnologie green, con ricadute occupazionali positive; contribuisce a contrastare la povertà energetica, migliorando le condizioni abitative delle fasce più vulnerabili della popolazione [22].

1.4 Edilizia sostenibile: materiali innovativi, riciclati e a basso impatto ambientale

Dati recenti indicano che il settore delle costruzioni rappresenta una fonte significativa di emissioni di gas serra (GHG), rappresentando quasi il 40% del consumo energetico e il 37% delle emissioni di GHG [23]. Queste emissioni sono attribuite in parte all'utilizzo diretto di combustibili fossili all'interno delle operazioni edilizie e in parte alla generazione di elettricità ed energia termica per gli edifici. I dati dell'Unione Europea indicano una riduzione del 29% delle emissioni totali di GHG dagli edifici tra il 2005 e il 2019, e le proiezioni future basate sulle previsioni di emissioni degli Stati membri suggeriscono una continuazione di questa tendenza al ribasso.

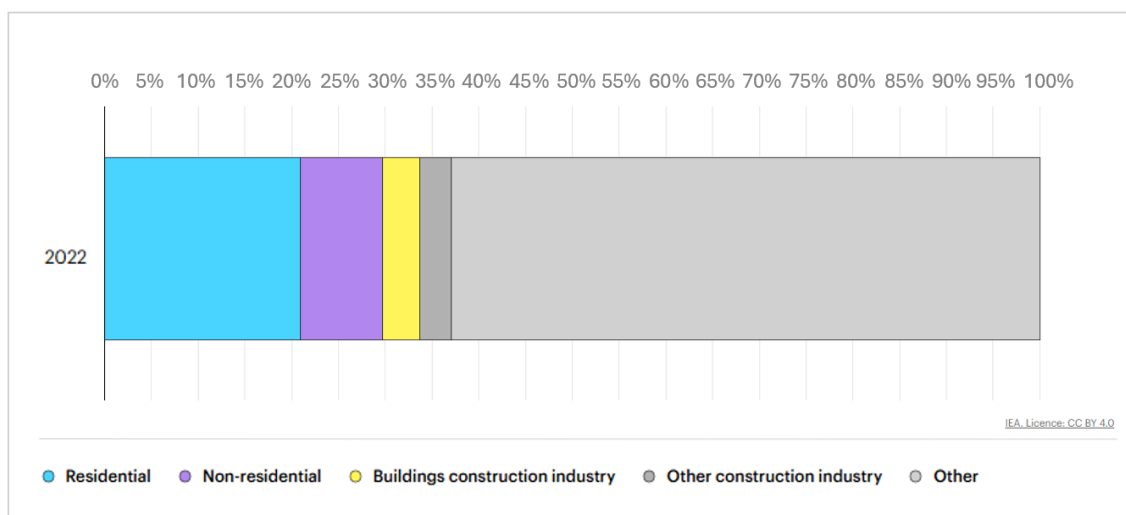


Figura 1.2 – Consumo energetico finale del settore edilizio a confronto con altri settori a livello globale (2022). Fonte: IEA (2022)

Per raggiungere gli obiettivi di efficienza e sostenibilità prefissati, la ricerca scientifica e l'industria delle costruzioni stanno esplorando nuove frontiere dei materiali, spostando l'attenzione verso soluzioni a basso impatto ambientale, possibilmente provenienti da fonti rinnovabili o da processi di riciclo [23] [24] [25]. L'edilizia sostenibile non si limita più al solo risparmio energetico in fase d'uso, ma abbraccia l'intero ciclo di vita del materiale, dalla produzione allo smaltimento, in un'ottica di economia circolare [26].

L'utilizzo di materiali riciclati e di scarto in edilizia rappresenta una pratica in forte crescita. Nel panorama economico globale, Cina, Stati Uniti e Unione Europea si distinguono come le maggiori economie, detenendo contemporaneamente le posizioni di primari generatori di Rifiuti da Costruzione e Demolizione (CDW) [27]. Nel contesto europeo, il settore delle costruzioni emerge come il catalizzatore predominante per l'utilizzo delle risorse e la generazione di rifiuti [28], rappresentando la metà dell'estrazione di risorse e un terzo di tutti i rifiuti. Attualmente, il settore europeo delle costruzioni produce 820 milioni di tonnellate di rifiuti da costruzione e demolizione ogni anno, che rappresentano circa il 46% della quantità totale di rifiuti generati. La composizione tipica dei CDW indica che una proporzione significativa, fino all'85%, comprende cemento, ceramiche e materiali in muratura. Tuttavia, è essenziale riconoscere che i CDW possono presentare eterogeneità in base alla loro origine, includendo potenzialmente quantità sostanziali di legno e cartongesso [29]. I CDW rappresentano il

più grande flusso di rifiuti in Europa e sono stati prioritari nel piano di gestione dei rifiuti dell'UE.

L'impiego di aggregati provenienti da demolizioni selettive, scarti industriali o sottoprodotti dell'industria agroforestale consente di ridurre il prelievo di materie prime vergini, diminuire i rifiuti destinati alle discariche e abbassare l'energia incorporata (embodied energy) dei materiali da costruzione [30]. In risposta all'urgente necessità di una gestione sostenibile delle risorse, l'Unione Europea sta attivamente perseguendo una transizione dal suo approccio lineare convenzionale alla gestione delle risorse e dei rifiuti nel settore delle costruzioni. Questo cambiamento strategico mira a progredire verso un elevato livello di circolarità, esemplificato dall'integrazione del paradigma della gerarchia dei rifiuti nella Direttiva Quadro sui Rifiuti dell'UE, incarnando così i principi di un modello di economia circolare [28]. Nell'ambito del suo pacchetto sull'economia circolare, la Commissione Europea ha introdotto nuovi obiettivi e traguardi per affrontare la gestione dei rifiuti in questo settore specifico [31]. Sia la gerarchia dei rifiuti che i quadri dell'economia circolare prevedono un cambiamento di paradigma nelle pratiche di gestione dei rifiuti, enfatizzando la rivalutazione, la riprogettazione e il riutilizzo dei prodotti. Questo approccio mira a migliorare l'efficienza delle risorse e minimizzare la generazione e gli effetti dannosi dei rifiuti lungo l'intero ciclo di vita, che comprende le fasi di pre-utilizzo, utilizzo e post-utilizzo [28].

In particolare, l'uso di aggregati lignei (come trucioli o fibre di legno) è già diffuso per la produzione di pannelli isolanti e calcestruzzi leggeri, grazie alle loro buone proprietà isolanti e alla loro rinnovabilità [32].

Parallelamente, un crescente interesse della comunità scientifica si è concentrato sui materiali a cambiamento di fase (Phase Change Materials, PCM), che sono in grado di assorbire o rilasciare grandi quantità di energia termica durante la loro transizione di fase (tipicamente da solido a liquido e viceversa), mantenendo la temperatura pressoché costante [33]. L'integrazione di PCM nei componenti dell'involucro edilizio (pareti, solai, intonaci) permette di aumentare significativamente la loro inerzia termica, migliorando il comfort interno e riducendo i consumi energetici per la climatizzazione [34]. I PCM si distinguono come materiali economicamente vantaggiosi ed ecologici per il risparmio energetico, elementi cruciali all'interno dei quadri dell'energia pulita [35]. La loro capacità

di assorbire, immagazzinare e rilasciare quantità sostanziali di energia per unità di massa ha portato alla loro diffusa adozione, manifestandosi in varie applicazioni di accumulo di energia termica [36]. L'utilizzo del PCM nei sistemi di recupero del calore e nell'energia solare facilita significativi risparmi energetici [36].

Nel contesto dei compositi cementizi, l'integrazione dei PCM presenta una strada convincente per migliorare le prestazioni termiche nell'ambiente costruito. La ricerca si è evoluta verso lo sviluppo di PCM sempre più performanti e sostenibili. Accanto ai classici PCM di origine sintetica, sta emergendo una nuova generazione di PCM di origine biologica, ottenuti per esempio da oli e acidi grassi di scarto dell'industria alimentare. Questi materiali offrono il duplice vantaggio di essere rinnovabili, biodegradabili e spesso con un migliore profilo di sicurezza ambientale e sanitaria, allineandosi perfettamente ai principi dell'edilizia sostenibile e della green chemistry [37].

1.5 Originalità e obiettivi della ricerca

È in questa convergenza di esigenze e opportunità che si inserisce il presente lavoro di tesi. L'obiettivo è la caratterizzazione sperimentale delle prestazioni di accumulo di energia termica in compositi innovativi, progettati per l'edilizia sostenibile.

La ricerca si propone di sviluppare e analizzare materiali compositi che integrino sinergicamente tre componenti chiave:

1. **Aggregati lignei riciclati:** provenienti da scarti di lavorazione del legno (nello specifico, legno di pino), che fungono da matrice porosa e leggera e contribuiscono alla sostenibilità del composito. Come evidenziato in letteratura, il legno di scarto rappresenta un vettore promettente per l'incorporazione di PCM, grazie alla sua struttura porosa e alla capacità di assorbimento [36],[38],[39].
2. **Bio-PCM:** impregnato direttamente negli aggregati lignei, per fornire la capacità di accumulo termico per calore latente. In questo studio viene utilizzato un bio-PCM commerciale (CrodaTherm 24W) con punto di fusione di 24°C, che offre stabilità termica per oltre 10.000 cicli di utilizzo.
3. **Rivestimento funzionalizzante sabbia-MPCM:** uno strato esterno di sabbia e PCM microincapsulato che, oltre a prevenire la fuoriuscita di PCM durante le transizioni di fase, proteggere l'aggregato, e migliorare le proprietà meccaniche e

di durabilità del composito, contribuisce attivamente all'accumulo di energia termica del composto cementizio.

L'originalità della ricerca risiede proprio in questo approccio multifase e multiscala, e nell'utilizzo sinergico di materiali di scarto (legno riciclato) e bio-PCM, con l'obiettivo di creare un nuovo materiale da costruzione dalle elevate prestazioni termiche, a basso impatto ambientale e potenzialmente in grado di contribuire attivamente alla riqualificazione energetica degli edifici e, di conseguenza, alla mitigazione della povertà energetica. Questo approccio si allinea con le più recenti tendenze di ricerca che esplorano l'uso di aggregati riciclati come vettori per PCM, inclusi aggregati leggeri [40],[41], aggregati di laterizio riciclato [42],[43], rifiuti tessili [44],[45], fibre porose [46],[47], bambù [48] e legno riciclato [36],[49],[50].

La caratterizzazione sperimentale delle proprietà termofisiche e delle prestazioni di accumulo di questi compositi fornirà dati fondamentali per valutarne la fattibilità e l'efficacia in applicazioni reali, offrendo un contributo concreto allo sviluppo di un'edilizia più efficiente, sostenibile e socialmente equa. I risultati attesi includono una migliorata capacità di accumulo termico e proprietà meccaniche adeguate alle applicazioni edilizie.

Capitolo 2

L'accumulo di energia termica e i materiali a cambiamento di fase

2.1 I sistemi di Accumulo di Energia Termica (TES)

L'accumulo di energia termica (Thermal Energy Storage, TES) rappresenta una tecnologia fondamentale per il raggiungimento degli obiettivi di efficienza energetica e di integrazione delle fonti rinnovabili nel settore civile e industriale. I sistemi TES consentono di colmare il divario temporale e spaziale tra la disponibilità di energia e la richiesta da parte dell'utenza, permettendo di immagazzinare l'energia termica in eccesso prodotta in determinati momenti per utilizzarla in momenti di maggiore necessità [51]. In un contesto globale caratterizzato da una crescente domanda energetica e dalla progressiva implementazione di fonti rinnovabili intermittenti come il solare e l'eolico, lo sviluppo di tecnologie di accumulo efficienti e sostenibili diventa cruciale per garantire la stabilità della rete e l'affidabilità della fornitura energetica [52].

Le applicazioni dei sistemi TES sono molteplici: dalla climatizzazione degli edifici (riscaldamento e raffrescamento) alla produzione di acqua calda sanitaria, fino al recupero di calore di scarto nei processi industriali e all'accumulo di energia termica per impianti solari a concentrazione (CSP) [53]. In particolare, nel settore edilizio, che rappresenta circa il 40% del consumo energetico finale globale, l'integrazione di sistemi di accumulo termico negli involucri e negli impianti può contribuire significativamente alla riduzione dei consumi e al miglioramento del comfort abitativo [54],[55].

Dal punto di vista del meccanismo di accumulo, i sistemi TES si classificano in tre categorie principali [56],[57]:

1. Accumulo di calore sensibile (Sensible Heat Thermal Energy Storage, SHTES)

2. Accumulo termochimico (Thermochemical Thermal Energy Storage, TCTES)
3. Accumulo di calore latente (Latent Heat Thermal Energy Storage, LHTES)

Ciascuna di queste tecnologie presenta caratteristiche specifiche in termini di densità energetica, temperature di esercizio, tempi di risposta e maturità tecnologica, rendendole adatte a differenti campi di applicazione [58].

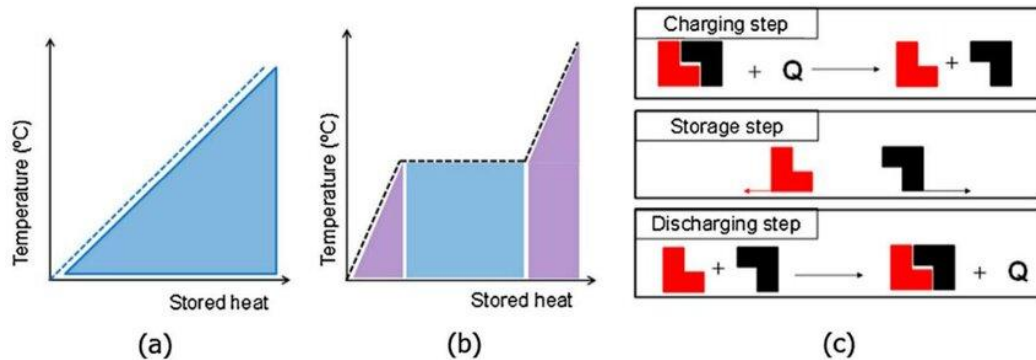


Figura 2.1 – Principali approcci dell'accumulo di energia termica: (a) calore sensibile, (b) calore latente, (c) reazioni termochimiche. [59]

2.2 Accumulo di calore sensibile (SHTES)

2.2.1 Principi fisici e modellazione matematica

L'accumulo di calore sensibile si basa sulla variazione di temperatura di un materiale (solido o liquido) senza che questo subisca un cambiamento di fase. L'energia termica immagazzinata è proporzionale alla massa del materiale, al suo calore specifico e alla differenza di temperatura.

La quantità di calore accumulata in un sistema SHTES è espressa dalla relazione fondamentale [59]:

$$Q_s = \int_{T_i}^{T_f} m \cdot c_p(T) dT = m \cdot \bar{c}_p (T_f - T_i) \quad (\text{Eq.2.1})$$

dove:

- Q_s = calore sensibile immagazzinato [J]
- m = massa del mezzo di accumulo [kg]
- $c_p(T)$ = calore specifico a pressione costante [J/(kg·K)], generalmente dipendente dalla temperatura

- $\bar{c}_p$ = calore specifico medio nell'intervallo di temperatura considerato [J/(kg·K)]
- T_i = temperatura iniziale [°C o K]
- T_f = temperatura finale [°C o K]

Per molti materiali da costruzione e fluidi termovettrici, il calore specifico può essere considerato costante in intervalli di temperatura limitati, semplificando la Eq. 2.1 nella forma lineare $Q_s = m \cdot c_p \cdot \Delta T$

La densità di energia volumetrica per l'accumulo sensibile è data da:

$$E_{v,s} = \rho \cdot c_p \cdot T \quad (\text{Eq. 2.2})$$

dove ρ è la densità del materiale [kg/m³]. L'equazione evidenzia come la densità di energia sia direttamente proporzionale all'intervallo di temperatura operativo: maggiori sono le escursioni termiche consentite, maggiore è la quantità di energia accumulabile per unità di volume.

2.2.2 Materiali per accumulo sensibile

L'accumulo si realizza aumentando la temperatura del mezzo di accumulo. Pertanto, è auspicabile che il mezzo di accumulo abbia un'elevata capacità termica specifica, stabilità a lungo termine sotto cicli termici, compatibilità con il suo contenitore e, cosa più importante, basso costo. L'accumulo di calore sensibile può essere classificato in base al mezzo di accumulo termico in: accumulo con mezzi liquidi (come acqua, fluidi a base di olio, sali fusi, ecc.) e accumulo con mezzi solidi (come rocce, metalli e altri). La Tabella 2.1 riporta le proprietà termofisiche dei principali materiali [59],[60].

Tabella 2.1: Proprietà termofisiche di materiali per accumulo sensibile [60].

Materiale	Tipologia	Intervallo T [°C]	ρ [kg/m³]	c_p [J/(kg·K)]	λ [W/(m·K)]
Acqua	Liquido	0-100	1000	4190	0.580
Etanolo	Liquido	fino a 78	790	2400	0.171
Butanolo	Liquido	fino a 118	809	2400	0.167
Olio motore	Liquido	fino a 160	888	1880	-
Sali fusi	Liquido	220-240	1870	1560	0.600
Calcestruzzo	Solido	20-70	2240	1130	0.9-1.3
Mattoni	Solido	20-70	1600	840	1.2

Sabbia	Solido	20	1555	880	-
Roccia	Solido	20	2560	879	-
Ghisa	Metallo	fino a 160	7900	837	29.3
Lastra in acciaio	Metallo	20-70	7800	502	50
Rame	Metallo	fino a 160	8954	383	38.5

L'acqua è il materiale più comunemente utilizzato per applicazioni a bassa temperatura ($<100^{\circ}\text{C}$) grazie all'elevato calore specifico, alla bassa viscosità, alla non tossicità e al basso costo [61],[62]. Per temperature superiori a 100°C , l'acqua richiede pressurizzazione, aumentando i costi e le complessità operative; in tali intervalli si preferiscono oli, sali fusi o materiali solidi come calcestruzzo e rocce [63],[64].

I materiali solidi offrono il vantaggio di poter operare su un ampio intervallo di temperature senza necessità di contenimento pressurizzato e con minori problemi di corrosione. Il calcestruzzo, in particolare, è stato ampiamente studiato come mezzo di accumulo per impianti solari a concentrazione grazie alla sua elevata resistenza meccanica, stabilità termica e possibilità di integrare scambiatori di calore direttamente nella matrice [65].

2.2.3 Vantaggi e limitazioni dei sistemi SHTES

I sistemi SHTES sono quelli commercialmente più maturi e consolidati (TRL 9), facili da produrre, basati su materiali liquidi o solidi facilmente reperibili, con buoni valori di calore specifico e diffusività termica (buona potenza in uscita) e un basso costo. D'altro canto, hanno una bassa densità di energia accumulata (tipicamente $20\text{-}60\text{ kWh/m}^3$) e, di conseguenza, richiedono volumi elevati e presentano elevate perdite termiche (grandi superfici esposte) [66],[67].

2.3 Accumulo di calore termochimico (TCTES)

2.3.1 Principi fisici e modellazione matematica

L'accumulo termochimico (Thermochemical Thermal Energy Storage, TCTES) si basa sull'utilizzo di reazioni chimiche reversibili per immagazzinare e rilasciare energia termica. A differenza dell'accumulo sensibile (SHTES) e latente (LHTES), che immagazzinano energia rispettivamente sotto forma di variazioni di temperatura e di

entalpia di cambiamento di fase, i sistemi TCTES sfruttano l'entalpia di reazione di processi chimici reversibili [68].

Il principio di funzionamento è descritto dalla reazione generica [68]:



dove:

- AB è il composto chimico di partenza
- A e B sono i prodotti della reazione di dissociazione
- Q è il calore di reazione [kJ/mol]

In genere, un processo di TCTES prevede tre fasi. Durante il processo endotermico di carica (charging), una quantità di calore Q viene fornita al sistema per dissociare il composto AB nei suoi componenti A e B, che vengono immagazzinati separatamente, con perdite di energia trascurabili (fase di storage); durante la fase di scarica (discharging), i componenti A e B vengono posti in contatto, dando luogo alla reazione esotermica inversa di sintesi che rilascia l'energia termica precedentemente immagazzinata, che viene quindi recuperata. La reazione di scarico può essere scritta come [68]:



2.3.2 Materiali per accumulo termochimico

I materiali per accumulo termochimico (Thermochemical Materials, TCM) offrono densità energetiche (500-3000 kJ/kg) significativamente superiori ai materiali per accumulo sensibile e latente, a fronte di sfide legate alla cinetica di reazione e alla durata [69]. In base al meccanismo di reazione, i TCM si classificano in tre categorie principali [70].

La prima categoria comprende i sistemi a reazione gas-solido basati su idrati, ammoniati o metanolati. In questi materiali, un sale subisce una reazione di dissociazione durante la fase di carica, rilasciando un gas (vapore acqueo, ammoniaca o metanolo) che viene immagazzinato separatamente [70]. Tra questi, i sali idrati (salt hydrates) sono i più studiati per applicazioni a bassa temperatura in edilizia grazie al basso costo, all'ampia disponibilità e alle temperature operative compatibili con il riscaldamento domestico [71],[72]. Il sistema ossido di calcio/idrossido di calcio ($\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$) rappresenta un caso di particolare interesse, con densità energetica volumetrica fino a 215 kWh/m³ e

temperatura di scarica di 50-60°C, ideale per l'integrazione con impianti di riscaldamento esistenti [73],[74].

La seconda categoria è rappresentata dai materiali porosi per adsorbimento, che immagazzinano energia attraverso l'adsorbimento fisico (fisisorbimento) o chimico (chemisorbimento) di vapore acqueo o altri gas [75]. Le zeoliti, alluminosilicati microporosi, sono tra i materiali più studiati per questa applicazione grazie alla loro disponibilità, eccellente stabilità al ciclaggio e buone capacità di stoccaggio di acqua e calore [76],[77]. I Metal-Organic Frameworks (MOF) rappresentano una classe emergente di materiali porosi con superfici specifiche estremamente elevate ($>3000 \text{ m}^2/\text{g}$) e porosità controllabile, che li rendono promettenti per l'accumulo termochimico di prossima generazione [78]. La ricerca si sta orientando verso lo sviluppo di materiali compositi che combinano sali idrati con matrici porose (sepiolite, grafite espansa, allumina) per migliorare la cinetica di idratazione, la stabilità termica e le proprietà di trasporto di calore e massa [79].

La terza categoria, meno comune nelle applicazioni edilizie, include i sistemi a diluizione in liquidi, che sfruttano il calore di miscelazione o di soluzione di liquidi invece del calore di assorbimento [70],[80]. Un esempio classico è l'acido solforico concentrato che, diluito con acqua, rilascia calore [81]. Sebbene offrano potenzialmente elevate densità energetiche, questi sistemi presentano sfide legate alla corrosività e alla sicurezza che ne limitano l'impiego su larga scala [82].

In sintesi, la scelta del materiale termochimico dipende criticamente dall'applicazione target: per l'edilizia residenziale a bassa temperatura, i sali idrati e i loro compositi con matrici porose rappresentano la soluzione più promettente, mentre per applicazioni a più alta temperatura e scala maggiore si orienta verso ossidi, carbonati e idruri metallici.

2.3.3 Vantaggi e limitazioni dei sistemi TCTES

L'accumulo termochimico rappresenta la frontiera più avanzata delle tecnologie TES, offrendo densità energetiche senza precedenti e accumulo stagionale senza perdite. Sebbene la tecnologia sia ancora in fase di sviluppo (TRL 3-5), i recenti progressi nei materiali compositi, nel design dei reattori e nelle dimostrazioni su scala pilota prefigurano un futuro in cui i sistemi TCTES potranno contribuire significativamente alla

decarbonizzazione del settore edilizio [73]. Il vantaggio più significativo risiede nell'elevatissima densità energetica, che può raggiungere valori compresi tra 200 e 3000 kJ/kg, superando di un fattore 5-10 i materiali sensibili e latenti grazie allo sfruttamento dell'entalpia di reazione invece che del calore sensibile o di fusione [70],[82]. A ciò si aggiunge la capacità di accumulo a lungo termine senza perdite: poiché l'energia viene immagazzinata sotto forma di legami chimici, i prodotti della reazione possono essere conservati separatamente a temperatura ambiente per periodi virtualmente illimitati, a differenza dei sistemi sensibili e latenti che subiscono dispersioni termiche continue [83],[84]. Questa caratteristica rende il TCTES particolarmente adatto per l'accumulo stagionale di energia, immagazzinando calore in estate per utilizzarlo in inverno [83],[84].

Tuttavia, questi notevoli vantaggi sono controbilanciati da importanti limitazioni. I sistemi TCTES soffrono di bassi tassi di reazione, che limitano la potenza specifica a valori tipicamente inferiori a 50 kW/m³, rendendoli più adatti ad applicazioni stazionarie che a risposte rapide [70]. La durata ciclica è ancora limitata (500-2000 cicli) a causa della degradazione dei materiali, della sinterizzazione e della segregazione di fase, ben al di sotto dei 10.000-20.000 cicli dei sistemi latenti e sensibili. A ciò si aggiunge una complessità intrinseca nella progettazione dei reattori, che devono garantire un efficiente trasporto di calore e massa tra fasi solide, liquide e gassose, e la necessità di gestire problemi di corrosività e sicurezza legati ai reagenti chimici [85]. Di conseguenza, la maturità tecnologica del TCTES è ancora limitata, con la maggior parte delle applicazioni confinate a scala di laboratorio o a pochi progetti pilota.

In seguito, è riportata una tabella riassuntiva dei parametri prestazionali dei tre diversi sistemi di accumulo dell'energia termica.

Tabella 2.2: Confronto dei parametri prestazionali dei sistemi TES [51].

Parametro	Sensibile	Latente (PCM)	Termochimico
Densità energetica [kJ/kg]	100-300	200-600	500-3.000
Costo [kWh]	0.1-10	10-50	8-100
Periodo di accumulo	giorni/mesi	ore/mesi	mesi/stagioni
Efficienza di ciclo [%]	93-98	75-90	40-70 (lab)
Durata ciclica [cicli]	>20.000	5.000-10.000	500-2.000
TRL (2025)	9 (commerciale)	6-8 (pilota)	3-5 (lab/pilota)

Perdite autoscarica [%/giorno]	1-2	0,5-1,5	<0,1
--------------------------------	-----	---------	------

2.4 Accumulo di calore latente (LHTES) e PCM

2.4.1 Principi fisici e modellazione matematica

L'accumulo per calore latente sfrutta l'entalpia di transizione di fase di un materiale, tipicamente la fusione e solidificazione, per immagazzinare e rilasciare energia termica. Con l'aumento della temperatura, il materiale a cambiamento di fase (PCM) inizia ad assorbire calore come un materiale a calore sensibile fino alla temperatura di passaggio di fase, dopo la quale i legami chimici all'interno del materiale si rompono e il PCM assorbe un'enorme quantità di energia a temperatura costante. L'energia accumulata durante la transizione di fase è nota come calore latente [86].

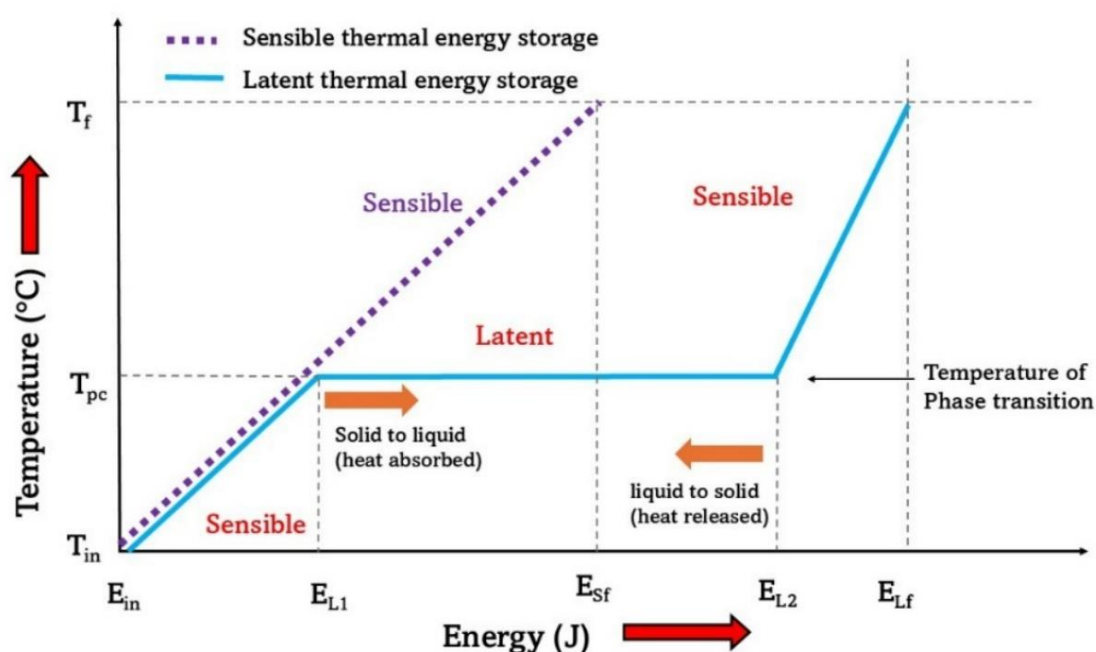


Figura 2.2 – Accumulo di calore latente nei sistemi LHTES [86]

La quantità totale di energia immagazzinata in un sistema LHTES comprende sia il contributo sensibile (pre e post fusione) sia il contributo latente [70]:

$$Q = \int_{T_i}^{T_m} mc_{p,s}(T)dT + ma_m\Delta h_m + \int_{T_m}^{T_f} mc_{p,l}(T)dT \quad (\text{Eq. 2.5})$$

dove:

- Q = calore totale immagazzinati [J]
- T_m = temperatura di fusione [$^{\circ}\text{C}$ o K]
- Δh_m = entalpia di fusione [J/kg]
- $c_{p,s}$ = calore specifico in fase solida [J/(kg·K)]
- $c_{p,l}$ = calore specifico in fase liquida [J/(kg·K)]

Per molti PCM, l'entalpia di fusione è di gran lunga il termine dominante. A titolo di esempio, per fondere 1 kg di ghiaccio a 0°C sono necessari 334 kJ, equivalenti all'energia necessaria per riscaldare la stessa massa d'acqua da 0°C a 80°C . Sebbene l'acqua-ghiaccio rappresenti il più comune e semplice sistema di accumulo per calore latente, quanto appena illustrato deve intendersi solo come esempio illustrativo dell'importanza del calore latente, non come esempio di PCM. Nei sistemi edilizi, infatti, si preferiscono PCM ingegnerizzati (paraffine, sali idrati, acidi grassi) con temperature di fusione nell'intervallo $20\text{-}30^{\circ}\text{C}$, compatibili con le condizioni ambientali interne.

La densità energetica di un sistema LHTES è tipicamente 5-10 volte superiore a quella di un sistema SHTES operante nello stesso intervallo di temperatura, come evidenziato dalla Tabella 2.3 [87].

Tabella 2.3: Confronto tra densità energetica di SHTES e LHTES per diversi materiali [87],[88].

Materiale	Tipologia	Temperatura di esercizio [$^{\circ}\text{C}$]	Densità energetica [kWh/m³]
Acqua	SHTES	20-80	70
Roccia	SHTES	20-80	35
Paraffina (C18)	LHTES	27-29	220
Sale idrato ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	LHTES	27-29	260
Ghiaccio	LHTES	0	330
Miscela eutettica ($\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$)	LHTES	220-230	350

2.4.2 Classificazione e Proprietà dei PCM

I materiali a cambiamento di fase (Phase Change Materials, PCM) sono sostanze in grado di assorbire e rilasciare grandi quantità di energia termica durante la loro transizione di fase. La scelta di un PCM per una specifica applicazione dipende da molteplici fattori, tra cui [89] una temperatura di fusione compatibile con l'applicazione, un'elevata entalpia di

fusione per unità di massa e volume, un'elevata conducibilità termica per garantire rapidi tempi di carica/scarica, stabilità chimica e termica per un elevato numero di cicli, compatibilità con i materiali di contenimento, non tossicità e non infiammabilità, supercooling (sottoraffreddamento) abbastanza contenuto, entità della variazione di volume durante il passaggio di fase, nonché il costo del materiale e la disponibilità commerciale.

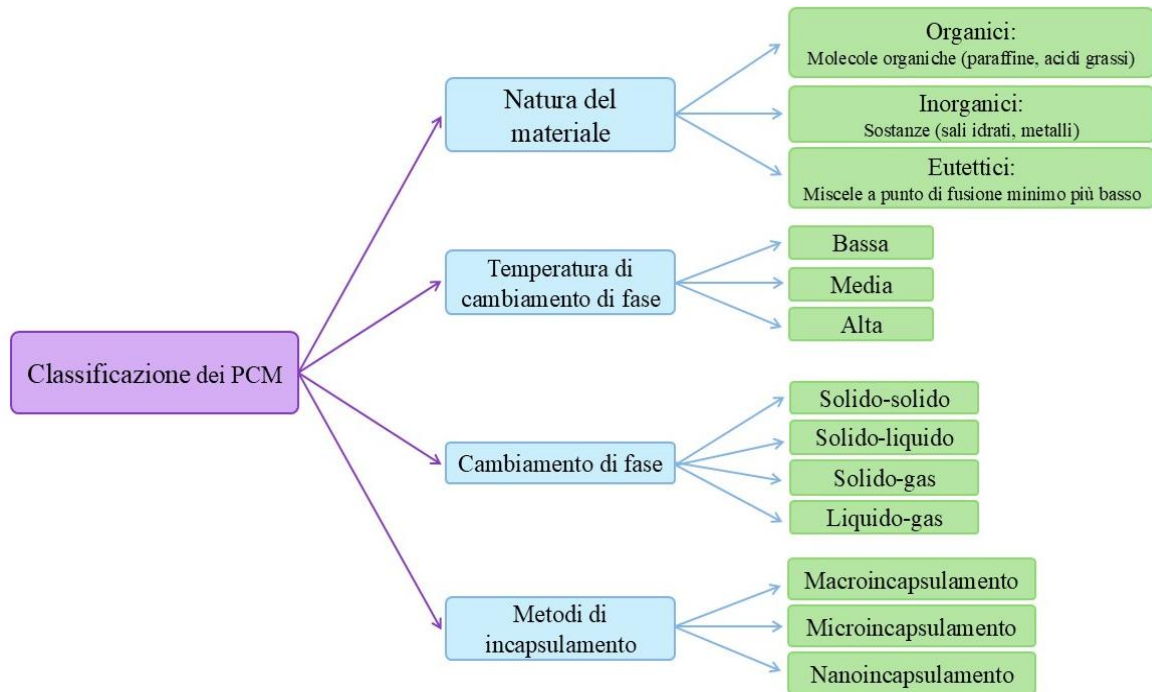


Figura 2.3 – Mappa concettuale delle diverse classificazioni dei materiali a cambiamento di fase

I PCM sono tradizionalmente classificati in tre categorie principali in base alla loro natura chimica: organici, inorganici ed eutettici [90].

2.4.2.1 PCM organici

I PCM organici sono ampiamente utilizzati in applicazioni edilizie grazie alla loro stabilità chimica e alla compatibilità con i materiali da costruzione. Si suddividono principalmente in paraffine e non-paraffine (acidi grassi, alcoli, esteri) [91].

Le paraffine sono miscele di idrocarburi saturi della formula generale C_nH_{2n+2} . La loro temperatura di fusione aumenta all'aumentare della lunghezza della catena carboniosa, passando da circa 6°C per il n-tetradecano ($C_{14}H_{30}$) a circa 76°C per il n-dotriacontano ($C_{32}H_{66}$) [92],[93],[58]. L'entalpia di fusione varia tipicamente tra 180 e 250 kJ/kg. La Tabella 2.4 riporta le proprietà di alcune paraffine commerciali [58].

Tabella 2.4: Proprietà termofisiche di paraffine commerciali [58].

Paraffina	Numero di atomi di C	T _m [°C]	Δh _m [kJ/kg]	c _{p,s} [kJ/kgK]	c _{p,l} [kJ/kgK]	λ [W/mK]
n-Esadecano	16	16.7	237	2.1	2.2	0.21
n-Ottadecano	18	27.7	244	1.9	2.3	0.35
n-Eicosano	20	36.7	247	1.8	2.4	0.38
Paraffina RT25	miscela	24-26	165	1.8	2.2	0.20
Paraffina RT42	miscela	40-44	174	1.9	2.3	0.20

Gli acidi grassi sono PCM di origine biologica con formula generale CH₃(CH₂)_{2n}COOH. Offrono il vantaggio di essere rinnovabili, biodegradabili e con un profilo di sicurezza ambientale superiore rispetto alle paraffine [94],[95],[96]. La Tabella 2.5 riporta le proprietà dei principali acidi grassi utilizzati come PCM [81].

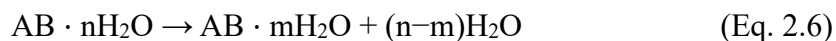
Tabella 2.5: Proprietà termofisiche di acidi grassi [81].

Acido grasso	Formula	T _m [°C]	Δh _m [kJ/kg]	ρ [kg/m ³]	λ [W/mK]
Caprico	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	31.6	163	897	0.15
Laurico	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	42.6	177	862	0.16
Miristico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	52.2	183	861	0.16
Palmitico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	64.0	185	850	0.16
Stearico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	69.0	199	847	0.17

2.4.2.2 PCM inorganici

I PCM inorganici includono sali idrati, sali fusi e metalli [97],[98]. Offrono elevate densità energetiche [99] e conducibilità termiche superiori rispetto agli organici [99].

I sali idrati sono miscele di sali inorganici e acqua con formula generale AB·nH₂O. Durante il riscaldamento, il sale idrato si disidrata secondo la reazione [100]:



I sali idrati più studiati per applicazioni edilizie includono il cloruro di calcio esaidrato (CaCl₂·6H₂O, T_m=29°C, Δh_m=190 kJ/kg) [101] e il solfato di sodio decaidrato (Na₂SO₄·10H₂O, T_m=32°C, Δh_m=250 kJ/kg) [102]. Il principale limite di questi materiali è il sottoraffreddamento e la segregazione di fase dopo cicli termici ripetuti.

I sali fusi trovano applicazione in impianti solari a concentrazione per temperature superiori a 200°C. La miscela eutettica NaNO₃-KNO₃ (60:40 in peso), nota come "solare", fonde a circa 220°C con un'entalpia di 110 kJ/kg ed è ampiamente utilizzata in impianti commerciali [85].

2.4.2.3 PCM eutettici

I PCM eutettici sono miscele di due o più componenti che fondono a una temperatura inferiore a quella di ciascun costituente puro. La composizione eutettica corrisponde al punto di minimo nel diagramma di fase, dove la fusione avviene a temperatura costante e senza segregazione di fase [86]. Il comportamento termodinamico di una miscela binaria è descritto dall'equazione di Schröder [87]:

$$\ln(x_i) = \frac{\Delta h_{m,i}}{R} \left(\frac{1}{T_{m,i}} - \frac{1}{T} \right) \quad (\text{Eq. 2.7})$$

dove:

- x_i è la frazione molare del componente i ,
- $\Delta h_{m,i}$ la sua entalpia di fusione,
- $T_{m,i}$ la sua temperatura di fusione
- R la costante universale dei gas.

La Tabella 2.6 riporta alcuni esempi di miscele eutettiche per applicazioni edilizie [88].

Tabella 2.6: Proprietà di miscele eutettiche per applicazioni in edilizia [88].

Composizione	Tipo	T _m [°C]	Δh _m [kJ/kg]
Acido caprico (73.5%) + Acido laurico (26.5%)	Organico	18.0	148
Acido laurico (80%) + Acido stearico (20%)	Organico	37.0	183
CaCl ₂ ·6H ₂ O (45%) + MgCl ₂ ·6H ₂ O (55%)	Inorganico	25.0	140
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O (40%) + Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O (60%)	Inorganico	24.0	220
NaNO ₃ (60%) + KNO ₃ (40%)	Sali fusi	222	105

La Tabella 2.7 riassume i vantaggi e gli svantaggi di ciascuna categoria di PCM [90].

Tabella 2.7: Vantaggi e svantaggi delle diverse categorie di PCM [90].

Categoria	Vantaggi	Svantaggi
Organici	- Ampia gamma di temperature di fusione - Elevato calore latente - Chimicamente inerti e stabili - Assenza di segregazione di fase - Basso sottoraffreddamento - Compatibili con materiali da costruzione	- Bassa conducibilità termica (0.15-0.3 W/mK) - Infiammabilità moderata - Costo relativamente elevato - Variazione di volume durante la transizione
Inorganici	- Elevata densità energetica volumetrica - Elevata conducibilità termica (0.5-0.7 W/mK) - Non infiammabili - Costo contenuto - Temperature di fusione elevate (sali fusi)	- Sottoraffreddamento pronunciato - Segregazione di fase dopo cicli ripetuti - Corrosivi per molti metalli - Instabilità termica a lungo termine - Variazione di composizione per evaporazione
Eutettici	- Temperatura di fusione definita e inferiore ai singoli componenti - Elevata densità energetica - Nessuna segregazione di fase - Proprietà termofisiche regolabili	- Dati termofisici limitati in letteratura - Costo potenzialmente elevato - Possibile corrosività - Stabilità a lungo termine non sempre documentata

2.4.3 Miglioramento della conducibilità termica dei PCM

La bassa conducibilità termica dei PCM organici (tipicamente 0.15-0.3 W/mK) costituisce uno dei principali ostacoli alla loro applicazione pratica, in quanto rallenta i processi di carica e scarica dell'accumulo [89]. Per ovviare a questo limite, sono state sviluppate diverse strategie [90]:

1. Inclusione di particelle ad alta conducibilità: Aggiunta di nanoparticelle metalliche (Cu, Al) o carboniose (grafene, nanotubi di carbonio) alla matrice di PCM. La conducibilità termica può aumentare fino al 100-200% per frazioni volumetriche del 5-10% [91].

2. Impregnazione in matrici porose: Incorporazione del PCM all'interno di schiume metalliche (Ni, Al, Cu) o materiali porosi come grafite espansa. La matrice porosa fornisce un percorso preferenziale per la conduzione termica, aumentando la conducibilità effettiva di un fattore 10-50 [92].
3. Aggiunta di alette e superfici estese: Inserimento di scambiatori di calore con alette nel volume di PCM per aumentare la superficie di scambio termico. La conducibilità equivalente del sistema PCM-scambiatore può raggiungere valori di 5-10 W/mK [93].
4. Microincapsulazione: Incapsulamento di particelle di PCM in gusci polimerici o inorganici. L'elevata area superficiale delle microcapsule favorisce lo scambio termico, riducendo i tempi di risposta del sistema [94].

2.4.4 Il fenomeno del supercooling

Il supercooling (detto anche sottoraffreddamento) è un fenomeno fisico che si verifica quando un materiale a cambiamento di fase, durante il raffreddamento, permane allo stato liquido a temperature inferiori al suo punto di solidificazione teorico, senza che avvenga la cristallizzazione [95],[96]. Questo comportamento è dovuto alla necessità di superare una barriera energetica per l'attivazione dei processi di nucleazione, ovvero la formazione dei primi nuclei cristallini attorno ai quali si sviluppa la fase solida [95],[96]. In assenza di impurità, superfici irregolari o agenti nucleanti, il liquido può rimanere in uno stato metastabile anche di diversi gradi al di sotto della temperatura di fusione [96].

La nucleazione può essere di due tipi: omogenea, che avviene spontaneamente nel volume del materiale puro, ed eterogenea, che avviene in presenza di impurità, superfici o additivi che fungono da catalizzatori per la formazione dei primi cristalli [96]. Nel contesto dei PCM, la nucleazione eterogenea è il meccanismo dominante, poiché la presenza del contenitore, di additivi o della matrice ospite fornisce superfici che favoriscono l'innescio della solidificazione [95],[96].

Per le applicazioni in edilizia, il supercooling rappresenta un fenomeno critico e generalmente indesiderato, poiché compromette la prevedibilità e l'efficacia del ciclo di accumulo termico [95],[96]. Quando il materiale solidifica a una temperatura inferiore a quella attesa, il rilascio del calore latente avviene in condizioni non ottimali per il mantenimento del comfort termico negli ambienti interni. Inoltre, in casi estremi, il PCM

potrebbe non solidificarsi affatto durante il ciclo notturno, impedendo il corretto rilascio dell'energia immagazzinata e vanificando il beneficio dell'accumulo termico [96]. Il fenomeno si quantifica come differenza tra la temperatura di fusione (rilevata in riscaldamento) e la temperatura di cristallizzazione (rilevata in raffreddamento):

$$\Delta T_{sc} = T_m - T_c$$

dove:

- ΔT_{sc} è il grado di supercooling,
- T_m è la temperatura di fusione (melting)
- T_c è la temperatura di cristallizzazione.

Maggiore è questo scostamento, più pronunciato è il fenomeno [96].

Tra i fattori che influenzano il supercooling i principali sono:

- La natura chimica del materiale (i sali idrati sono particolarmente soggetti, mentre per paraffine e acidi grassi è generalmente trascurabile [95]);
- La presenza di agenti nucleanti come delle particelle solide di grafite, che favoriscono la nucleazione eterogenea [96];
- La velocità di raffreddamento, al crescere della quale tende anche ad aumentare il fenomeno del supercooling;
- La rugosità e la natura chimica delle pareti del contenitore [96];
- Il volume del campione (campioni di dimensioni maggiori tendono a mostrare un supercooling meno pronunciato grazie alla maggiore probabilità di nucleazione [96]).

Per ridurre o eliminare il supercooling nei PCM, vengono adottate diverse strategie [95],[96], tra cui l'aggiunta di agenti nucleanti con struttura simile a quella del PCM, l'incapsulamento, la miscelazione eutettica con altri PCM, e l'impregnazione in matrici porose, come aggregati leggeri o legno, i cui pori agiscono come siti di nucleazione.

2.5 Tecniche di incapsulamento dei PCM

L'integrazione diretta di PCM liquidi in materiali da costruzione porosi (calcestruzzo, gesso, laterizio) è problematica a causa del rischio di fuoriuscita del materiale durante la transizione di fase, con conseguente perdita di funzionalità e potenziali problemi di compatibilità chimica [97]. Per questo motivo, i PCM vengono generalmente incapsulati prima dell'incorporazione nei compositi cementizi. L'incapsulamento serve a prevenire la

fuoriuscita del PCM fuso, aumentare la superficie di scambio termico, isolare il PCM dall'ambiente esterno e quindi dall'aggressione chimica, migliorare la compatibilità con la matrice cementizia e aumentare la resistenza meccanica del composito [98].

Le tecniche di incapsulamento si distinguono in macroincapsulamento, microincapsulamento e nanoincapsulamento in base alla dimensione delle capsule prodotte [99].

2.5.1 Macroincapsulamento

Il macroincapsulamento prevede il confinamento del PCM in contenitori di dimensioni millimetriche o centimetriche (tubi, sfere, pannelli, sacchetti) realizzati in materiali compatibili come polimeri, metalli o vetro [100].

Il principale vantaggio di questa tecnica risiede nella sua semplicità e nel basso costo di produzione, che la rendono una soluzione interessante per applicazioni su larga scala come i sistemi di accumulo termico per edifici (HVAC) e pannelli solari [101],[87]. Tuttavia, presenta un'area superficiale specifica ridotta che, insieme alla bassa conducibilità dei materiali dell'involucro, può rallentare e limitare i processi di scambio termico. Inoltre, sussiste ancora il rischio di perdite in corrispondenza dei giunti di connessione [87].

Le geometrie più comuni per il macroincapsulamento includono: pannelli e mattonelle utilizzati in controsoffitti, pavimenti radianti e pareti divisorie; tubi e cilindri, inseriti in scambiatori di calore a fascio tubiero; e sfere, spesso utilizzate in letti impaccati per accumuli termici di grande scala.

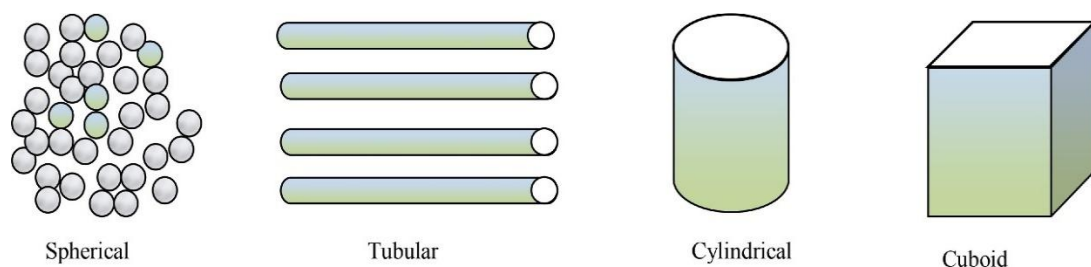


Figura 2.4 – Diverse forme per il macroincapsulamento del PCM [87]

2.5.2 Microincapsulamento

Il microincapsulamento consiste nell'avvolgere minuscole gocce o particelle di PCM (con diametro tipicamente compreso tra 1 e 1000 μm) all'interno di un guscio sottile e continuo di materiale polimerico o inorganico [87]. Questa tecnica, molto più complessa e costosa del macroincapsulamento [87], è fondamentale per superare i principali difetti dei PCM, come il leakage durante la fase liquida, la separazione di fase e la reattività con l'ambiente esterno [102]. Il guscio protettivo funge anche da condotto per il trasferimento di calore, aumentando significativamente l'area superficiale specifica e, di conseguenza, l'efficienza di scambio termico durante i cicli di fusione e solidificazione [87]. Le microcapsule possono essere prodotte con diverse metodologie, tra cui la polimerizzazione in situ, la sospensione, l'emulsione e la coacervazione [102]. Grazie alla loro dimensione ridotta, possono essere facilmente integrate in un'ampia varietà di materiali, come intonaci, pannelli per l'edilizia, tessuti tecnici e fluidi termovettori (sotto forma di slurry), trovando applicazione nei settori delle costruzioni, dell'abbigliamento termoregolante e dell'elettronica [87]. Una sfida importante rimane la durabilità del guscio, che può danneggiarsi dopo molti cicli termici [87]. La Tabella 2.8 riporta le principali tecniche di microincapsulamento e le loro caratteristiche [102].

Tabella 2.8: Tecniche di microincapsulamento per PCM [102].

Tecnica	Dimensioni [μm]	Materiali del guscio	Vantaggi	Svantaggi
<u>Polimerizzazione in situ</u> : reazione di monomeri sulla superficie delle gocce di PCM	5-50	Resine melamminiche, urea-formaldeide	Elevata resistenza meccanica, buona tenuta	Possibile tossicità dei monomeri
<u>Coacervazione</u> : separazione di fase di polimeri in soluzione	20-200	Gelatina, gomma arabica	Processo in acqua, condizioni blande	Bassa resistenza meccanica
<u>Spray drying</u> : atomizzazione di una sospensione PCM/polimero in aria calda	10-100	Polimeri acrilici, etilcellulosa	Processo continuo, scalabile	Possibile evaporazione del PCM

<u>Sospensione polimerica:</u> polimerizzazione di monomeri in emulsione	1-50	Polistirene, polimetilmetacrilato	Dimensioni controllate, buona riproducibilità	Uso di solventi organici
---	------	--------------------------------------	---	--------------------------

2.5.3 Nanoincapsulamento

Il nanoincapsulamento rappresenta l'evoluzione più avanzata e all'avanguardia nel campo del contenimento dei PCM, in cui il rivestimento del materiale a cambiamento di fase avviene su scala nanometrica, con dimensioni delle capsule generalmente inferiori a 1 μm (1000 nm) [96],[105]. Sebbene condivida gli obiettivi fondamentali del microincapsulamento (prevenire la fuoriuscita del PCM, aumentare l'area superficiale e proteggere il materiale dall'ambiente esterno), il nanoincapsulamento spinge questi benefici a un livello superiore [106],[96]. La drastica riduzione delle dimensioni delle particelle porta a un rapporto superficie/volume estremamente elevato, che massimizza l'efficienza del trasferimento di calore e può migliorare la stabilità del materiale [96],[105],[106]. Questa tecnica è particolarmente promettente per applicazioni in cui è richiesta una regolazione termica molto rapida e precisa o l'integrazione in matrici a struttura molto fine, come film sottili, rivestimenti funzionali e materiali compositi avanzati [96],[105]. Tuttavia, la complessità e i costi di produzione sono ancora più elevati rispetto al microincapsulamento e la ricerca è focalizzata sullo sviluppo di metodi di sintesi affidabili e scalabili per garantire l'integrità e la funzionalità dei gusci su scala così ridotta [96]. Le potenziali applicazioni spaziano dal controllo termico in microelettronica e bioingegneria fino allo sviluppo di tessuti e materiali ad alte prestazioni [96],[105],[106].

2.6 Caratterizzazione termofisica dei PCM

La corretta caratterizzazione delle proprietà termofisiche dei PCM è essenziale per il dimensionamento dei sistemi di accumulo e per la simulazione del loro comportamento in applicazioni reali [108]. Le principali proprietà da determinare sono la temperatura di fusione e solidificazione, l'entalpia di transizione di fase, il calore specifico in fase solida e liquida, la conducibilità termica, la stabilità ciclica e il sottoraffreddamento.

2.6.1 Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC)

La calorimetria differenziale a scansione (Differential Scanning Calorimetry, DSC) è la tecnica più diffusa per la caratterizzazione dei PCM [109]. Il principio di funzionamento si basa sulla misura della differenza di flusso termico tra un campione e un riferimento in funzione della temperatura o del tempo. L'entalpia di transizione è ottenuta dall'integrale del picco di fusione [110]:

$$\Delta h_m = \frac{1}{m} \int_{t_i}^{t_f} (\dot{Q}_{campione} - \dot{Q}_{riferimento}) dt \quad (\text{Eq. 2.5})$$

dove Q rappresenta il flusso termico e m la massa del campione.

Nonostante la sua diffusione, la DSC presenta alcune limitazioni nella caratterizzazione dei PCM [111]. Piccole masse di campione (tipicamente 5-20 mg) possono non essere rappresentative di materiali eterogenei, e la velocità di scansione influenza i risultati (picchi slargati e temperature apparenti diverse). Inoltre, si riscontrano delle difficoltà nella misura di proprietà in funzione della temperatura durante il raffreddamento, quindi non sempre si riesce a valutare in modo accurato l'importante fenomeno del supercooling.

Studi intercomparativi condotti nell'ambito dell'Agenzia Internazionale dell'Energia (IEA) e del COST Action TU0802 hanno evidenziato la necessità di procedure standardizzate per ottenere risultati comparabili tra diversi laboratori [112]. Le raccomandazioni emerse da questi studi includono [113]:

- Utilizzo di velocità di scansione basse (0.5-2 K/min) per ridurre gli effetti dinamici
- Calibrazione accurata con standard certificati (indio, stagno, piombo)
- Definizione chiara delle temperature di onset e peak
- Correzione della linea di base per separare contributi sensibili e latenti

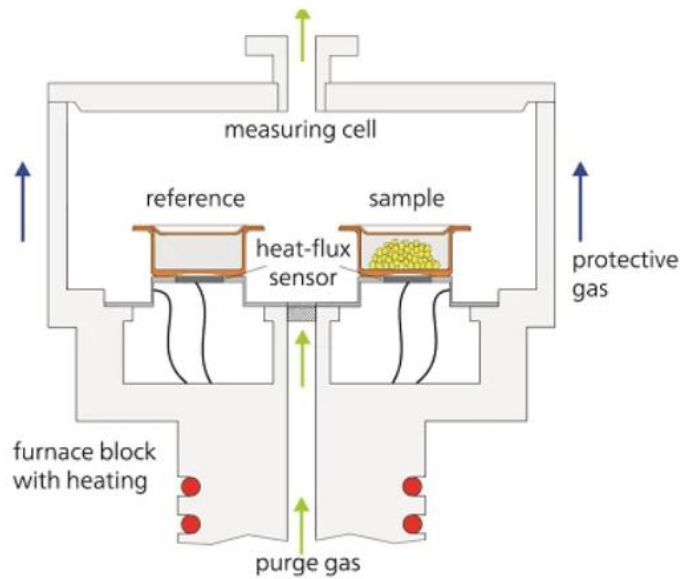


Figura 2.5 - DSC a flusso di calore. Fonte: NETZSCH Analyzing & Testing

2.6.2 Metodo T-History

Il metodo T-History (dall'inglese Temperature History), proposto da Zhang et al. nel 1999, offre un'alternativa economica alla DSC per la caratterizzazione di PCM in quantità di campione maggiori (decine di grammi) [114]. Il metodo si basa sul confronto delle curve di raffreddamento e riscaldamento del campione di PCM con quelle di un materiale di riferimento di calore specifico noto (tipicamente acqua o glicerina) [115]. I campioni e il riferimento sono alloggiati in provette identiche, posizionate in un ambiente a temperatura controllata. L'esperimento inizia portando i campioni a una temperatura uniforme, superiore alla temperatura di fusione del PCM, per poi esporli a un improvviso cambiamento termico, come l'immersione in un bagno a temperatura costante inferiore al punto di solidificazione.

L'entalpia di fusione è determinata dall'equazione [116]:

$$\Delta h_m = \frac{m_{rif} c_{p,rif} \int_{t_i}^{t_f} (T_{rif}(t) - T_{amb}(t)) dt}{m_{PCM} \int_{t_i}^{t_f} (T_{PCM}(t) - T_{amb}(t)) dt} \cdot \int_{T_i}^{T_f} \left(\frac{dT_{PCM}}{dt} \right)^{-1} dT \quad (\text{Eq. 2.6})$$

Il metodo T-History presenta il vantaggio di utilizzare quantità di campione più rappresentative (10-50 g), riducendo gli errori dovuti all'eterogeneità del materiale. Tuttavia, richiede un'attenta calibrazione e la conoscenza precisa dei coefficienti di scambio termico convettivo [117].

2.6.3 Metodo T-Melting (CHF)

Il metodo T-melting, noto anche come metodo CHF (Continuous Heating Fusion), è una tecnica di caratterizzazione termofisica relativamente recente, proposta da Yang e Liu nel 2018, che si distingue per la sua capacità di determinare simultaneamente la temperatura di fusione, il calore specifico e latente, e la conducibilità termica di un materiale a cambiamento di fase (PCM) con un'unica prova sperimentale [118],[120]. Rappresenta un'alternativa interessante ai metodi tradizionali come la DSC e il T-history, offrendo un approccio più integrato e potenzialmente più rapido. Il metodo si basa sul riscaldamento continuo di un campione di PCM contenuto in un recipiente cilindrico e sulla misura della temperatura in punti diversi del campione. [121],[122]. A differenza del metodo T-history, che si basa sul raffreddamento, il T-melting monitora la temperatura in punti specifici del campione mentre viene riscaldato a una potenza costante e nota. L'analisi delle curve termiche consente di identificare chiaramente l'inizio e la fine del processo di fusione e di ricavare le proprietà termofisiche attraverso la soluzione inversa dell'equazione del calore [119].

I principali vantaggi del metodo T-melting sono l'efficienza (una singola prova fornisce molteplici proprietà, risparmiando tempo e risorse), la semplicità e il basso costo rispetto a una prova DSC, e la possibilità di ottenere una campionatura più rappresentativa (come il metodo T-history, può utilizzare campioni dell'ordine di decine di grammi). Tuttavia, il metodo T-melting risulta particolarmente sensibile alle perdite di calore. Inoltre, la complessità del modello matematico utilizzato richiede una buona comprensione del modello di trasferimento termico e delle tecniche di identificazione dei parametri per l'analisi dei dati [123].

2.7 Applicazioni dei PCM in edilizia

L'integrazione dei PCM nei componenti edilizi può avvenire secondo due modalità principali: sistemi passivi e sistemi attivi [124].

2.7.1 Sistemi passivi

Nei sistemi passivi, il PCM è incorporato direttamente nei materiali da costruzione (intonaci, pannelli, blocchi) e sfrutta le variazioni naturali di temperatura ambiente per caricarsi e scaricarsi [125]. Questi sistemi non richiedono energia aggiuntiva per il

funzionamento e sono particolarmente efficaci per smorzare le escursioni termiche giornaliere, ridurre i carichi termici di picco, migliorare il comfort abitativo e ritardare il surriscaldamento estivo [126]

L'integrazione può avvenire per [127]:

- Impregnazione diretta: immersione di materiali porosi (cartongesso, laterizio) in PCM liquido
- Aggiunta di PCM incapsulato: miscelazione di microcapsule o macrocontenitori con la matrice cementizia
- Stratificazione: inserimento di strati di PCM tra gli elementi costruttivi.

Studi sperimentali hanno dimostrato che l'aggiunta del 20-25% in peso di PCM a pannelli in cartongesso può ridurre le fluttuazioni di temperatura interna di 4-5°C e ritardare il picco di carico termico di 2-3 ore [128].

2.7.2 Sistemi attivi

Nei sistemi attivi, il PCM è integrato in impianti tecnologici (pompe di calore, sistemi solari termici, ventilazione meccanica) e il trasferimento di calore è forzato mediante ventilatori o pompe [129],[132]. Questi sistemi offrono un maggiore controllo e prestazioni più elevate, a fronte di una maggiore complessità e costo [130].

Le principali applicazioni attive includono [131]:

- Accumulo termico in serbatoi contenenti PCM in capsule o a letto impaccato, per accumulo di calore da impianti solari o pompe di calore;
- Integrazione di PCM in pavimenti o soffitti radianti;
- Scambiatori di calore PCM-aria, ovvero batterie di scambio termico con PCM per il trattamento dell'aria di ventilazione;
- Sistemi solari attivi con integrazione di PCM per aumentare la densità energetica.

2.8 Prospettive future

L'accumulo di energia termica mediante materiali a cambiamento di fase rappresenta una tecnologia matura e promettente per il miglioramento dell'efficienza energetica in edilizia.

I PCM offrono densità energetiche elevate, temperatura di funzionamento costante e possibilità di integrazione in un'ampia gamma di componenti costruttivi.

Le principali direzioni di ricerca future includono [133]:

1. Sviluppo di nuovi PCM con proprietà migliorate, come dei PCM eutettici con temperature di fusione ottimizzate, bio-PCM da fonti rinnovabili, o PCM con conducibilità termica aumentata mediante additivazione di nanoparticelle.
2. Tecniche di incapsulamento innovative, come il microincapsulamento con gusci inorganici ad alta conducibilità (silice, allumina), l'utilizzo di materiali di scarto per ridurre costi e impatto ambientale, e lo sviluppo di nuove tecniche di sigillatura compatibili con matrici cementizie [134].
3. Modellazione multiscala mediante lo sviluppo di modelli numerici in grado di descrivere il comportamento termomeccanico dei compositi PCM-matrice dalla scala nanometrica a quella del componente edilizio.
4. Ottimizzazione dell'integrazione di PCM in involucri edilizi ad alte prestazioni (NZEB, Nearly Zero Energy Buildings), combinazione con sistemi attivi (pompe di calore, solare termico) e strategie di controllo intelligenti [134].
5. Analisi del ciclo di vita (LCA), per valutare l'impatto ambientale complessivo dei sistemi PCM, inclusi produzione, esercizio e fine vita, per quantificare i benefici effettivi in termini di riduzione delle emissioni di CO₂.

La ricerca presentata in questa tesi si colloca in questo quadro, proponendo lo sviluppo di compositi cementizi innovativi che integrano aggregati lignei riciclati impregnati con bio-PCM e rivestimenti funzionalizzati contenenti PCM microincapsulati. L'obiettivo è quello di ottenere materiali da costruzione ad elevate prestazioni termiche, a basso impatto ambientale e compatibili con i principi dell'economia circolare, contribuendo così alla transizione verso un'edilizia più sostenibile ed energeticamente efficiente.

Capitolo 3

Materiali e metodologie sperimentali

Il presente capitolo illustra in dettaglio i materiali impiegati per la realizzazione dei compositi cementizi oggetto di studio, le procedure di preparazione dei campioni e le metodologie sperimentali adottate per la caratterizzazione termica e meccanica. L'attività sperimentale è stata condotta presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica e Ambientale (DICCA) dell'Università di Genova, seguendo procedure standardizzate ove disponibili e protocolli sperimentali consolidati in letteratura [135],[136],[137],[138].

La campagna sperimentale si è concentrata sulla realizzazione e caratterizzazione di malte contenenti aggregati energetici NRG-Wood, ottenuti da legno riciclato impregnato con bio-PCM e successivamente rivestiti con una miscela funzionalizzata a base di adesivo poliuretanico, diluente, PCM microincapsulato (MPCM) e sabbia fine. Per ciascuna tipologia sono stati realizzati campioni prismatici per prove meccaniche (flessione), campioni sferici per la caratterizzazione termica mediante calorimetria dinamica sferica (DKK) e lastre per il test della Hotbox, atto a valutare le proprietà di attenuazione termica dei materiali. I risultati ottenuti sono stati confrontati con dati di riferimento relativi a malte tradizionali (OPC) e malte con solo legno riciclato impregnato, provenienti da una campagna sperimentale precedente condotta presso il medesimo laboratorio con le stesse procedure e apparecchiature. Tale confronto ha permesso di valutare l'effetto dell'aggiunta del doppio livello di PCM (impregnazione e rivestimento) sulle proprietà meccaniche e termiche dei compositi.

3.1 Materiali

3.1.1 Cemento

Il legante utilizzato per tutte le formulazioni è un cemento Portland con aggiunta di calcare di tipo CEM II/B-LL 32.5 R, prodotto da Heidelberg Materials e conforme alla normativa UNI EN 197-1. Questo tipo di cemento è caratterizzato da un contenuto di

clinker compreso tra il 65% e il 79%, mentre la parte restante è costituita da calcare macinato ad elevata purezza con contenuto di Carbonio Organico Totale (TOC) non superiore allo 0.20% in massa [139]. La Tabella 3.1 riassume le proprietà chimiche e meccaniche principali del cemento impiegato.



Figura 3.1 - Cemento utilizzato

Tabella 3.1: Proprietà del cemento CEM II/B-LL 32.5 R [139]

Proprietà	Valore
Contenuto di clinker	65% - 79%
Solfati (SO_3)	$\leq 3.5\%$
Cloruri (Cl^-)	$\leq 0.10\%$
Tempo di inizio presa	≥ 75 minuti
Espansione	≤ 10 mm
Resistenza a compressione (2 giorni)	≥ 10.0 MPa
Resistenza a compressione (28 giorni)	≥ 32.5 MPa

3.1.2 Sabbia

Come aggregato fine è stata utilizzata sabbia naturale con granulometria compresa tra 0 e 1 mm, conforme ai requisiti della normativa UNI EN 196-1 per la preparazione di malte normalizzate. La sabbia è stata impiegata allo stato tal quale, senza preventiva essiccazione o trattamenti superficiali. Per la fase di rivestimento e interrimento degli aggregati è stata utilizzata sabbia fine, con granulometria compresa tra 0 e 0.5 mm.

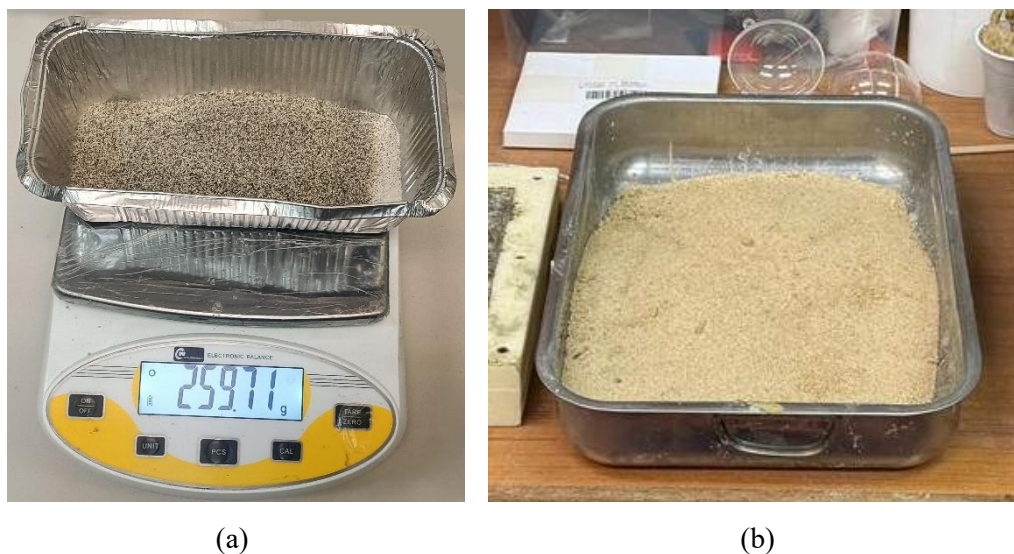


Figura 3.2 - Sabbia utilizzata per il composito cementizio (a) e per l'interramento (b)

3.1.3 Bio-PCM

Il materiale a cambiamento di fase impiegato per l'impregnazione degli aggregati lignei è un bio-PCM commerciale della linea CrodaTherm™, prodotto da Croda Industrial Specialties, specificamente il grado CrodaTherm 24W [140]. Si tratta di un PCM di origine biologica, derivato da materie prime rinnovabili di origine vegetale e certificato al 100% come biobased; ciò lo rende particolarmente adatto per applicazioni in edilizia sostenibile grazie al suo profilo di sicurezza ambientale superiore rispetto ai PCM di origine fossile [141],[142]. Si presenta sotto forma di una cera cristallina solida o di un liquido oleoso (a seconda della temperatura) [142].

Il CrodaTherm 24W è caratterizzato da una temperatura di fusione di picco di circa 24°C, che lo rende ideale per applicazioni di climatizzazione passiva in edilizia finalizzate al miglioramento del comfort termico in ambienti confinati, dal momento che opera in un intervallo di temperatura prossimo a quello di benessere per gli occupanti [141],[142]. La temperatura di cristallizzazione è anch'essa di 24°C, garantendo un ciclo termico reversibile con minimo isteresi.

L'analisi DSC (Differential Scanning Calorimetry) del materiale mostra due picchi endotermico ben definiti intorno a 24°C, con un'entalpia di fusione di 184 J/g. Durante il raffreddamento, il picco esotermico conferma il processo di cristallizzazione, che rilascia

una quantità equivalente di energia (182 J/g), confermando la reversibilità del ciclo di accumulo [141].

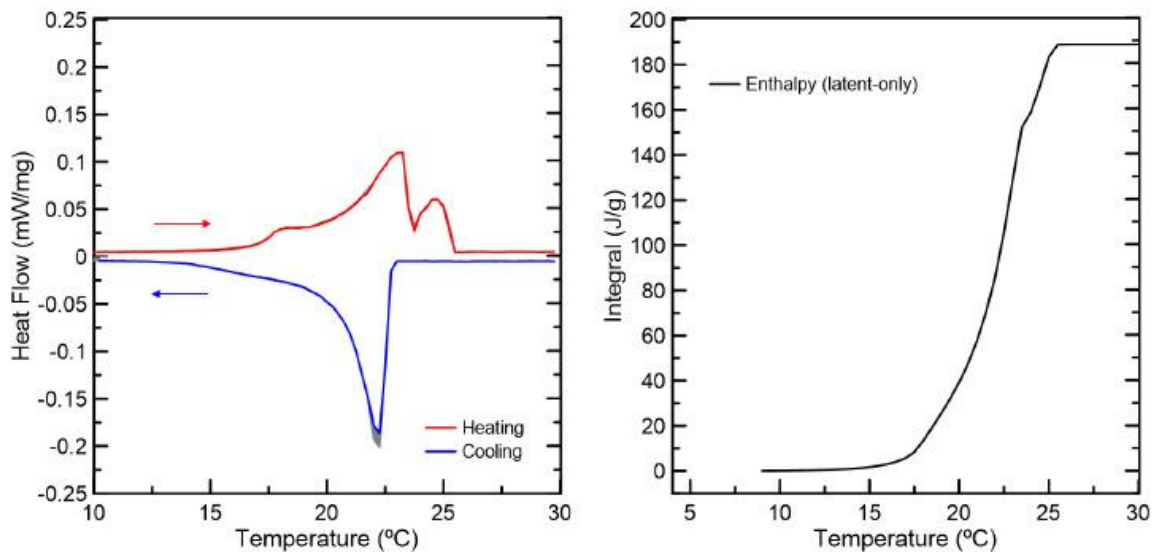


Figura 3.3 – Risultati analisi DSC per CrodaTherm 24W

La scheda tecnica fornita dal produttore [140] riporta anche i risultati della calorimetria a tre strati (3LC), un test utilizzato per valutare le proprietà di accumulo di calore di un campione più grande (100 g) di PCM. Come tale, il profilo termico può essere più vicino a quello ottenuto nell'applicazione finale. Dall'analisi si evince una temperatura di picco a fusione di 23°C, con un'entalpia totale (ovvero sia la componente sensibile che quella latente) alla fusione di 207 J/g, valore che garantisce un'elevata capacità di accumulo termico per calore latente. Durante il raffreddamento, il picco esotermico si ha a 23°C e la cristallizzazione rilascia una quantità di calore di 213 J/g, confermando anche in questo caso la reversibilità del ciclo di accumulo [141].

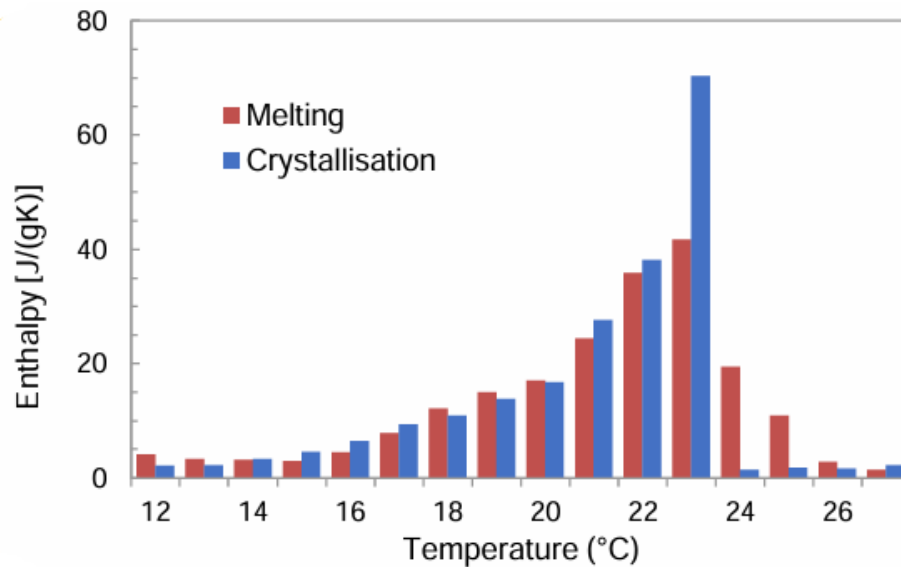
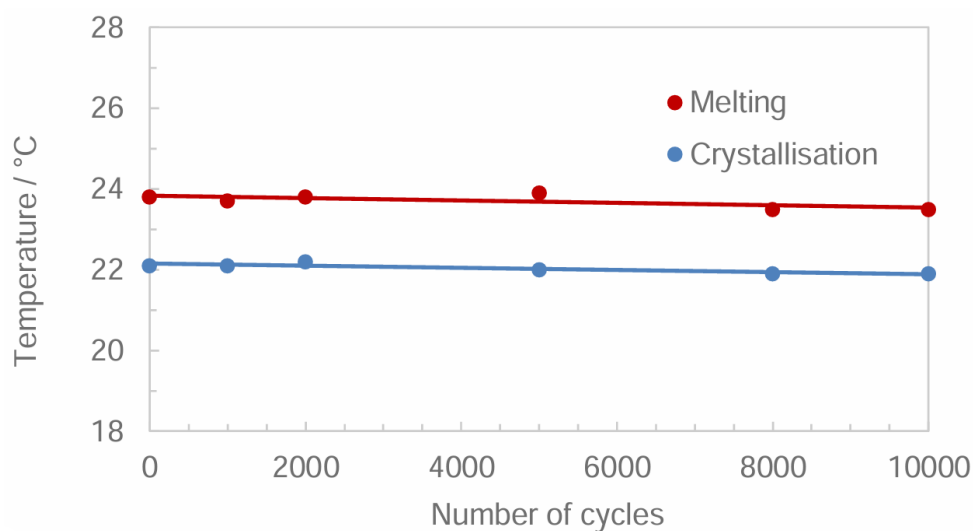
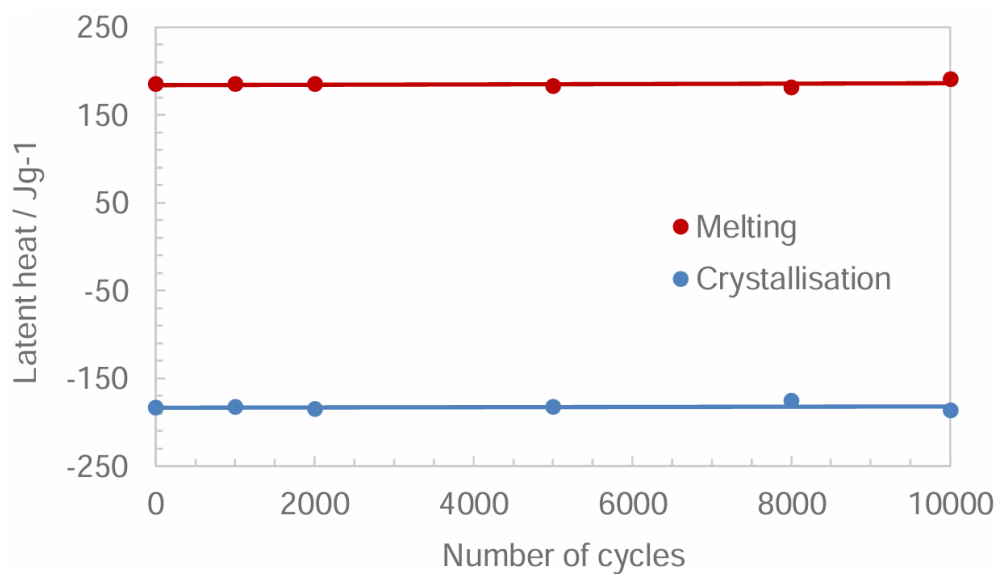


Figura 3.4 – Risultati analisi 3LC per CrodaTherm 24W

Oltre all'elevata capacità termica, il CrodaTherm 24W offre vantaggi significativi in termini di stabilità e sicurezza: presenta una bassa infiammabilità rispetto alle paraffine tradizionali, una stabilità termica comprovata da test di laboratorio per almeno 10000 cicli termici (Figura 3.5), ed è biodegradabile [142]. La Tabella 3.2 riassume le principali proprietà termofisiche del CrodaTherm 24W.



(a)



(b)

Figura 3.5 – Stabilità dei picchi di fusione e cristallizzazione (a) e del calore latente (b) su 10000 cicli

Tabella 3.2: Proprietà termofisiche del bio-PCM CrodaTherm 24W [140],[141],[142].

Proprietà	Valore
Temperatura di fusione (picco)	23/24 °C
Temperatura di cristallizzazione	22/23 °C
Entalpia di fusione	184 kJ/kg
Entalpia di cristallizzazione	182 kJ/kg
Conducibilità termica (liquido)	0.16 W/m°C
Conducibilità termica (solido)	0.22 W/m°C
Calore specifico (liquido)	2.20 kJ/kg°C
Calore specifico (solido)	3.70 kJ/kg°C
Densità a 40°C (liquido)	843 kg/m ³
Densità a 20°C (solido)	906 kg/m ³
Stabilità ciclica	10000 cicli*
Contenuto biobased	100%
Origine	Rinnovabile (biobased)

* Cicli completati al momento del rilascio del documento; i test si sono conclusi dopo 10.000 cicli.

3.1.4 PCM microincapsulato (MPCM)

Per la realizzazione del rivestimento funzionalizzato è stato utilizzato un PCM microincapsulato commerciale della Follmann, modello FOLCO SMARTCAPS IC1636, con nucleo a base di Rubitherm RT24 [143],[144]. Le microcapsule presentano un diametro medio compreso tra 5 e 50 μm , con un nucleo di paraffina a cambiamento di fase racchiuso in un guscio polimerico. Questa configurazione consente di trattenere il PCM anche quando questo si trova allo stato liquido, prevenendo fenomeni di leakage durante i cicli termici.

Il Rubitherm RT24 è caratterizzato da una temperatura di fusione di circa 24°C, prossima a quella del bio-PCM utilizzato per l'impregnazione (CrodaTherm 24W). Le caratteristiche principali del MPCM utilizzato sono riassunte nella Tabella 3.3.

Tabella 3.3: Proprietà del MPCM Follmann FOLCO SMARTCAPS IC1636 [143],[144].

Proprietà	Valore
Tipo di nucleo	Rubitherm RT24
Temperatura di fusione	$\approx 24^{\circ}\text{C}$
Diametro medio particelle	5-50 μm
Materiale del guscio	Polimero (melammina-formaldeide)
Contenuto di PCM	$\approx 85\text{-}90\%$ in peso

3.1.5 Adesivo poliuretanico e diluente

Per la formulazione del rivestimento sono stati impiegati:

- Adesivo poliuretanico monocomponente Bostik Legno PU [145]: scelto per le sue proprietà adesive, la flessibilità e la compatibilità sia con il supporto ligneo che con il guscio polimerico del MPCM. Si tratta di un prodotto formulato specificamente per incollaggi strutturali nel settore del legno, caratterizzato da elevata resistenza meccanica e buona stabilità termica.
- Diluente PROCHIMA [146]: aggiunto per regolare la viscosità della miscela e favorire una distribuzione uniforme del rivestimento sulla superficie irregolare degli aggregati, garantendo una penetrazione controllata e una copertura omogenea.

3.1.6 Legno riciclato

Come aggregato di origine biologica è stato impiegato legno di pino di recupero. Il legno è stato sottoposto a un processo di macinazione mediante mulino a coltelli, operando per cicli di 10-15 secondi per batch al fine di ottenere una granulometria controllata. Il materiale ottenuto è stato successivamente vagliato mediante setacciatura, selezionando la frazione granulometrica compresa indicativamente tra 5 mm e 15 mm.

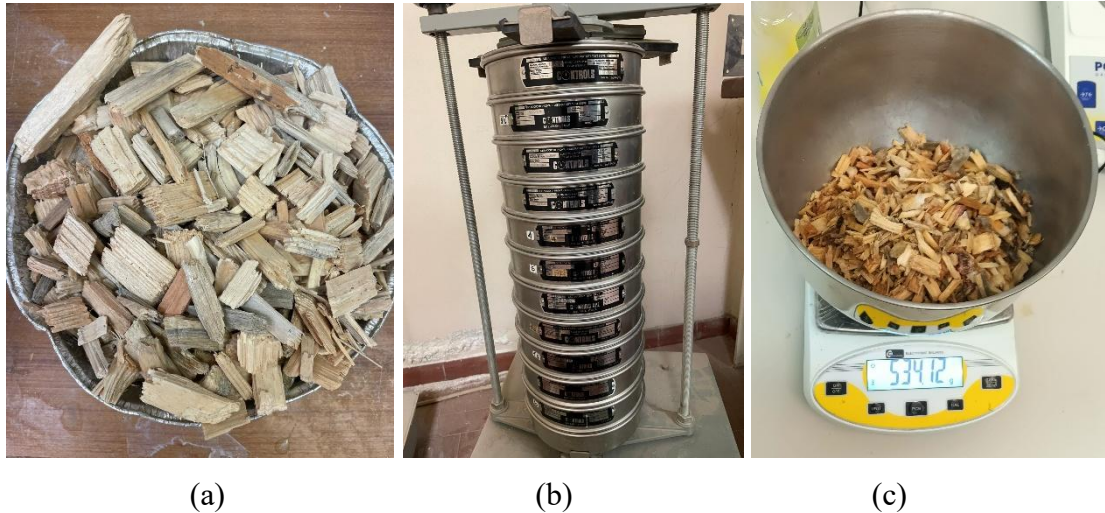


Figura 3.6 – Legno di pino sottoposto a macinazione (a), setacci (b) e pezzatura finale del legno usato per gli aggregati (c)

3.1.7 Additivi

Per migliorare la lavorabilità delle miscele, è stato impiegato un superfluidificante a base di naftalensolfonato (tipo UNF-5), utilizzato per ridurre il rapporto acqua/cemento mantenendo una buona lavorabilità.

3.2 Preparazione degli aggregati NRG-Wood

Il processo di produzione degli aggregati energetici (NRG-Wood) rappresenta il cuore dell'innovazione della presente tesi e si articola in tre fasi principali:

3.2.1 Impregnazione con bio-PCM

Il legno macinato e setacciato è stato preventivamente essiccato in stufa a 50°C fino a raggiungimento di massa costante. Parallelamente, il bio-PCM CrodaTherm 24W è stato fuso in stufa a 50°C. Gli aggregati lignei secchi sono stati immersi nel PCM liquido all'interno di un contenitore posto in una camera a vuoto per un'ora, al fine di favorire la penetrazione del PCM nei pori del legno (Figura 3.7). Il processo di impregnazione è

monitorato visivamente attraverso la scomparsa delle bolle d'aria in risalita. Al termine, l'eccesso di PCM è stato rimosso mediante filtrazione.



Figura 3.7 – Processo di impregnazione degli aggregati lignei: aggiunta del PCM in fase liquida (a), inserimento nella camera a vuoto (b), saturazione (c)

3.2.2 Rivestimento con MPCM, adesivo PU e diluente

In seguito alla fase di impregnazione, è stato applicato un rivestimento funzionalizzato costituito da una miscela di adesivo poliuretanico monocomponente Bostik Legno PU, diluente PROCHIMA e MPCM Follmann FOLCO SMARTCAPS IC1636 (Rubitherm RT24).



Figura 3.8 – Componenti per il rivestimento degli aggregati NRG: adesivo poliuretanico, diluente e PCM microincapsulato

Sono state sviluppate due formulazioni con diverso contenuto di MPCM, al fine di valutare l'influenza della concentrazione di materiale sulle prestazioni termiche e meccaniche del composito finale:

Formulazione 1 (10% MPCM):

Per ogni 100 g di aggregato NRG (legno impregnato con bio-PCM)

- 15 g di Bostik Legno PU
- 1.5 g di diluente PROCHIMA (rapporto diluente/PU = 0.1)
- 1.5 g di MPCM Follmann (10% in peso rispetto al PU)

Formulazione 2 (5% MPCM):

Per ogni 100 g di aggregato NRG

- 15 g di Bostik Legno PU
- 1.5 g di diluente PROCHIMA
- 0.75 g di MPCM Follmann (5% in peso rispetto al PU)

La scelta di mantenere costante il rapporto PU:diluente (10:1) garantisce una viscosità riproducibile della miscela, mentre la variazione del contenuto di MPCM consente di esplorare l'effetto della concentrazione di materiale attivo sulla capacità termica complessiva e sull'integrità meccanica del rivestimento.

La procedura di rivestimento prevede le seguenti fasi:

- Preparazione della miscela: il diluente PROCHIMA viene aggiunto all'adesivo Bostik Legno PU sotto agitazione manuale, fino a ottenere una miscela omogenea. Successivamente, il MPCM in polvere viene disperso gradualmente nella soluzione, continuando l'agitazione per evitare la formazione di agglomerati.
- Applicazione: gli aggregati NRG (precedentemente impregnati con bio-PCM) vengono immersi nella miscela e mescolati manualmente o con l'aiuto di un oscillatore per garantire una copertura uniforme di tutte le superfici.

3.2.3 Interramento in sabbia fine

Immediatamente dopo l'applicazione della miscela, gli aggregati rivestiti sono stati sotterrati in sabbia molto fine e lasciati in questo letto di sabbia per 24 ore. Questo passaggio svolge molteplici funzioni:

- La sabbia fine aderisce alla superficie ancora umida dell'adesivo poliuretanico, formando un rivestimento esterno granulare;
- Le particelle di sabbia agiscono come anti-agglomerante, impedendo che gli aggregati si attacchino tra loro durante la fase di essiccazione;
- La sabbia crea una superficie ruvida e irregolare che favorirà successivamente l'adesione meccanica con la matrice cementizia;
- Lo strato di sabbia costituisce un'ulteriore barriera fisica che contribuisce a prevenire fenomeni di leakage del PCM.

Trascorse le 24 ore, gli aggregati rivestiti sono stati separati dalla sabbia in eccesso mediante setacciatura.

3.3 Preparazione dei campioni

3.3.1 Miscelazione

Per la realizzazione delle malte con aggregati energetici è stato adottato il seguente mix design, riferito a 150 g di aggregati NRG-Wood (già impregnati e rivestiti):

Tabella 3.4: Mix design della malta con aggregati NRG-Wood (riferito a 150g di NRG).

Componente	Massa [g]
Aggregati NRG-Wood	150.00
Sabbia	259.75
Cemento CEM II/B-LL 32.5R	154.68
Acqua	57.7
Superfluidificante	1.08
Rapporto a/c	0.39

Il rapporto acqua/cemento risultante è pari a circa 0.39, valore che garantisce una buona lavorabilità della miscela pur mantenendo elevate prestazioni meccaniche. L'aggiunta di superfluidificante consente di ottimizzare la dispersione delle particelle di cemento e di ridurre ulteriormente il contenuto d'acqua necessario.

Ipotizzando un contenuto d'acqua iniziale pari a 57.7 g, questo valore di riferimento può essere introdotto come composizione di base. Tuttavia, a causa di fattori quali le variazioni del contenuto di umidità della sabbia o le differenze tra i lotti di cemento, potrebbero rendersi necessarie delle regolazioni del contenuto d'acqua. In tali casi, la

quantità finale di acqua impiegata può discostarsi dal valore originale fino a raggiungere i 60 g, al fine di ottenere la lavorabilità desiderata.



Figura 3.9 – Mix design della malta con aggregati NRG-Wood

I componenti solidi fini (cemento e sabbia) sono stati preventivamente miscelati a secco in betoniera da laboratorio per garantire l'omogeneità. Successivamente, dopo l'inserimento degli aggregati NRG-Wood, l'acqua (con il superfluidificante disciolto) è stata aggiunta gradualmente e la miscelazione è proseguita manualmente, per non danneggiare gli aggregati lignei, fino all'ottenimento di un impasto omogeneo.

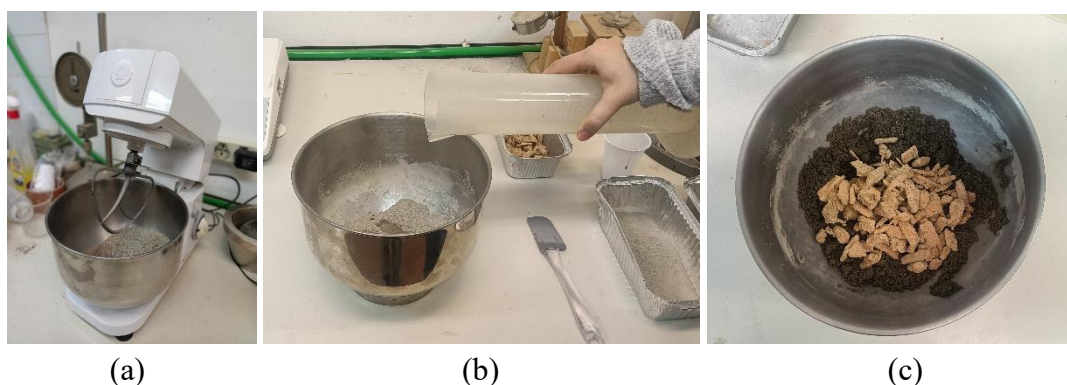


Figura 3.10 – Fasi della miscelazione: miscelazione preliminare a secco con betoniera da laboratorio (a), aggiunta di acqua e superfluidificante (b) e degli aggregati NRG-Wood (c)

3.3.2 Confezionamento

Sia per la miscela con aggregati 10% MPCM che per quella con aggregati 5% MPCM, sono stati realizzati:

- 3 campioni prismatici di dimensioni $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ per le prove meccaniche a flessione
- 1 campione sferico di diametro 80 mm per le prove DKK, dotato di termocoppia tipo K posizionata al centro geometrico
- 1 campione in configurazione lastra di dimensioni $170 \times 170 \times 20 \text{ mm}^3$, dotato di termocoppia tipo K posto al centro per le prove Hotbox

I campioni sono stati realizzati mediante colatura in stampi metallici o plastici, e compattati su tavola vibrante (Figura 3.11).

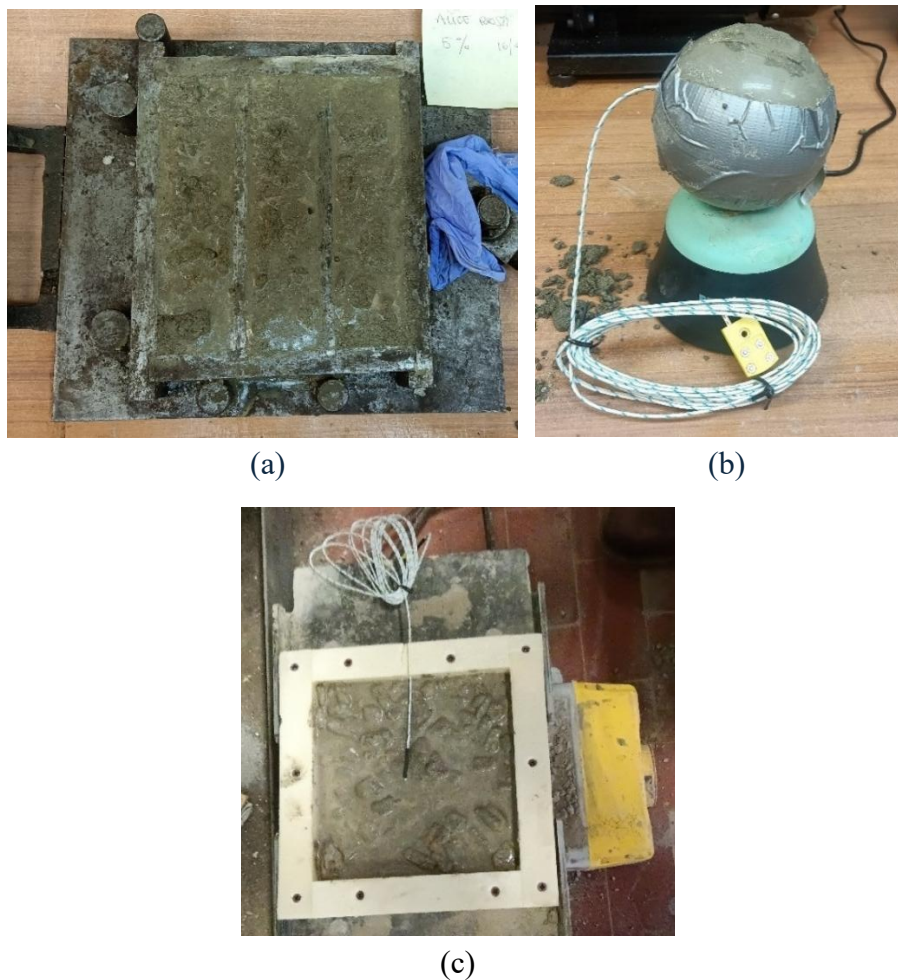


Figura 3.11 – Confezionamento dei campioni per test di flessione (a), test DKK (b) e test Hotbox (c). Per i campioni destinati ai test termici si può notare l’inserimento di sensori termocoppia tipo K

3.3.3 Stagionatura

Dopo la colatura, i campioni sono stati mantenuti nei rispettivi stampi e accuratamente coperti con pellicola di polietilene trasparente al fine di prevenire la perdita di umidità per evaporazione durante le prime fasi di idratazione del cemento (Figura 3.12). Questa metodologia di stagionatura, nota come *curing a umidità controllata* o *curing sigillato*, è ampiamente riconosciuta nella letteratura tecnica e nelle pratiche di laboratorio come alternativa valida all'immersione in acqua [147]. La copertura con fogli di polietilene è specificamente indicata nelle normative internazionali (ASTM C171) come metodo efficace per inibire la perdita di umidità durante il periodo di stagionatura [148]. La scelta di questa tecnica, rispetto all'immersione in acqua, consente di prevenire fenomeni di lisciviazione [149], garantire condizioni prossime a quelle di un getto reale in opera e controllare l'umidità interna [150].

La stagionatura è proseguita in condizioni ambientali controllate (temperatura $20 \pm 2^\circ\text{C}$) per ulteriori 27 giorni, fino al raggiungimento dei 28 giorni complessivi. Durante questo periodo, i campioni sono stati mantenuti sempre coperti con pellicola trasparente per preservare il contenuto di umidità interno e favorire una corretta idratazione del cemento.



Figura 3.12 – Curing a umidità controllata

3.4 Prove meccaniche

3.4.1 Prova di flessione

Le prove di flessione sono state condotte secondo i principi generali della normativa UNI EN 196-1 [135], utilizzando una macchina universale di prova Zwick Roell Z050 [151]

con cella di carico da 50 kN. La scelta della cella di carico con forza nominale prossima al carico di rottura atteso garantisce la massima accuratezza nella misura.



Figura 3.13 – Prova di flessione con macchina Zwick Roell Z050

3.4.1.1 Configurazione sperimentale

La configurazione di prova è stata impostata come segue:

- Luce tra gli appoggi (span): 100 mm
- Raggio degli appoggi: 12.5 mm, conforme alle specifiche normative
- Dimensioni del provino: $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$

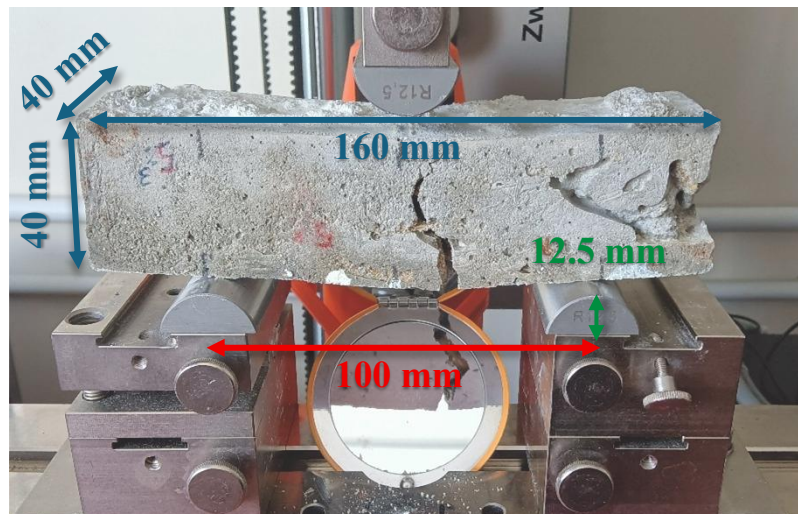


Figura 3.14 – Configurazione sperimentale dei test a flessione

3.4.1.2 Parametri di prova

La prova è stata condotta in controllo di spostamento (stroke control) con le seguenti impostazioni:

- Velocità di spostamento: 0.3 mm/min
- Temperatura ambiente: non superiore a 24°C

La scelta di una velocità molto bassa è motivata dalla necessità di ottenere una misurazione quasi-statica del comportamento meccanico, riducendo gli effetti dinamici e consentendo di apprezzare eventuali fenomeni di deformazione plastica. La temperatura è stata mantenuta costante e al di sotto di 24°C poiché, al di sopra di tale soglia, il PCM presente negli aggregati NRG-Wood si trova allo stato liquido, riducendo la resistenza meccanica del composito e alterando i risultati della prova.

Non è stato applicato un precarico significativo prima dell'inizio della prova. Tale scelta è motivata dalla natura irregolare della superficie dei campioni contenenti aggregati lignei: l'applicazione di un precarico avrebbe potuto generare concentrazioni di tensione localizzate in corrispondenza di asperità superficiali, causando la rottura prematura del campione prima ancora dell'inizio effettivo della prova. Il sistema di controllo della macchina ha richiesto un precarico minimo trascurabile (dell'ordine di pochi Newton) per stabilizzare il contatto, valore ritenuto ininfluenza sui risultati.

3.4.1.3 Acquisizione dati e calcolo della resistenza

Sono stati acquisiti in continuo la forza applicata [N], lo spostamento [mm] e il tempo [s]. Al termine della prova, i dati sono stati elaborati per ottenere le curve forza-spostamento e calcolare la resistenza a flessione secondo l'equazione:

$$R_f = \frac{1.5 \cdot F_f \cdot l}{b^3} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

dove:

- R_f = resistenza a flessione [MPa]
- F_f = carico di rottura [N]
- l = luce tra gli appoggi [mm] (100 mm)
- b = lato della sezione trasversale [mm] (40 mm)

L'area sottesa alla curva forza-spostamento rappresenta la tenacità del materiale, ovvero l'energia assorbita prima della rottura.

3.5 Caratterizzazione termica

3.5.1 Calorimetria dinamica sferica (DKK)

La prova DKK (*Dynamische Kugel Kalorimetrie*) è una metodologia sviluppata presso l'Institut für Werkstoffe im Bauwesen della Technische Universität Darmstadt per la caratterizzazione termica di materiali cementizi [137]. Il metodo si basa sulla misura dell'evoluzione temporale della temperatura al centro di un campione sferico sottoposto a cicli termici controllati.

3.5.1.1 Preparazione dei campioni

Sono stati realizzati due campioni sferici di diametro 80 mm (uno per la miscela 10% e uno per la 5%). Durante la colata nello stampo plastico, facilitata da un miscelatore vibrante da laboratorio, una termocoppia tipo K è stata posizionata al centro geometrico di ciascuna sfera (Figura 3.15), utilizzando lo stampo stesso come supporto per garantirne il corretto posizionamento.

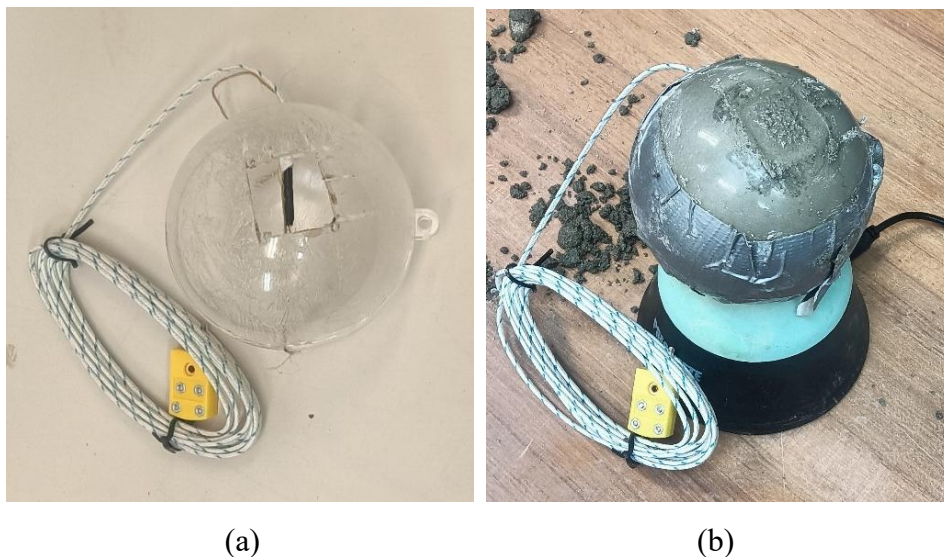


Figura 3.15 – Preparazione del campione sferico DKK: stampo plastico con il solo sensore termico inserito all'interno (a) e dopo la colata del calcestruzzo con aggregati NRG-Wood (b)

3.5.1.2 Apparecchiatura

Il sistema di prova (Figura 3.16) è composto da:

- Camera climatica IVYX Scientific
- Data logger PicoLog TC-08 per l'acquisizione delle temperature dalle termocoppie

- Computer con software PicoLog per il controllo e la registrazione dei dati
- Campione DKK, posizionato al centro della camera climatica
- Tre termocoppie tipo K, una all'interno del campione e due poste a monitorare la temperatura all'interno e all'esterno della camera climatica (temperatura ambiente).

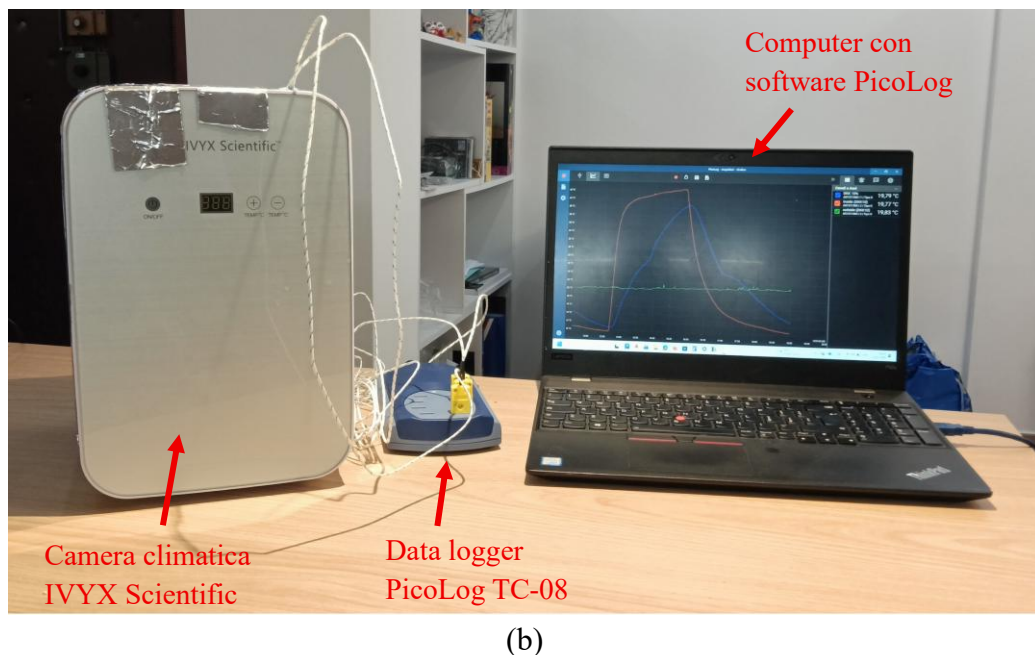
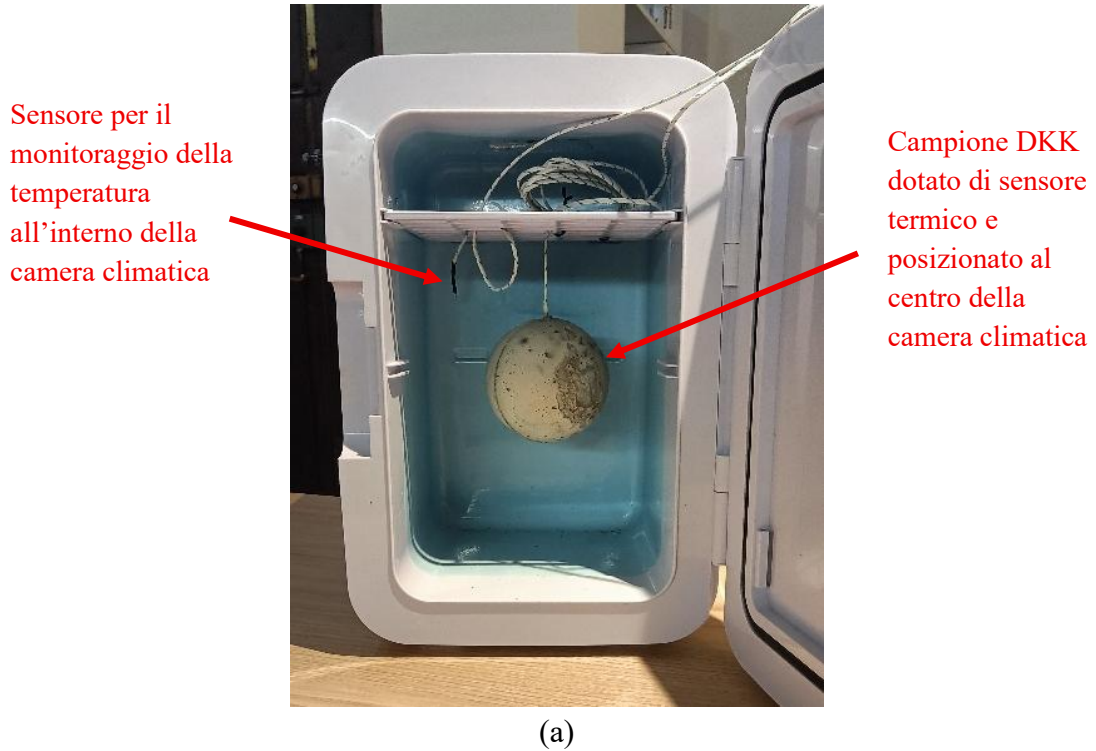


Figura 3.16 – Apparecchiatura per prova DKK: posizionamento del campione e del sensore all'interno della camera (a), sistema di prova completo (b)

3.5.1.3 Protocollo di prova

Il protocollo sperimentale adottato prevede i seguenti step:

1. Primo ciclo di raffreddamento: i campioni vengono posti nella camera climatica alla temperatura di 5°C e mantenuti fino al raggiungimento dell'equilibrio termico (circa 2 ore).
2. Primo ciclo di riscaldamento: la temperatura della camera viene portata a 50°C e mantenuta per 2 ore, registrando l'evoluzione della temperatura al centro dei campioni
3. Secondo ciclo di raffreddamento: la temperatura della camera viene riportata a 5°C e mantenuta per ulteriori 2 ore.

L'intervallo di acquisizione dei dati è stato impostato a 15 secondi per canale. Le misure sono state avviate dopo la creazione dei canali di acquisizione e la verifica della stabilità del segnale delle termocoppie.

Il range termico selezionato (5°C - 50°C) è volutamente ampio per includere la temperatura di fusione del PCM (25°C) e consentire l'osservazione dei fenomeni di assorbimento e rilascio di calore latente durante i cicli.

3.5.2 Prova Hotbox

La prova Hotbox è stata condotta utilizzando un apparato sperimentale sviluppato in laboratorio, conforme ai principi della norma ASTM C1363 e a configurazioni proposte in letteratura per la caratterizzazione di materiali isolanti e componenti edilizi. L'obiettivo è valutare la capacità del materiale di attenuare il flusso termico tra due ambienti a temperatura controllata.

3.5.2.1 Preparazione dei campioni

Sono stati realizzati due lastre di misura 170x170x20 mm³ (uno per la miscela 10% e uno per la 5%). Durante la colata nello stampo, facilitata da tavola vibrante, una termocoppia tipo K è stata posizionata al centro geometrico di ciascuna lastra (Figura 3.17).

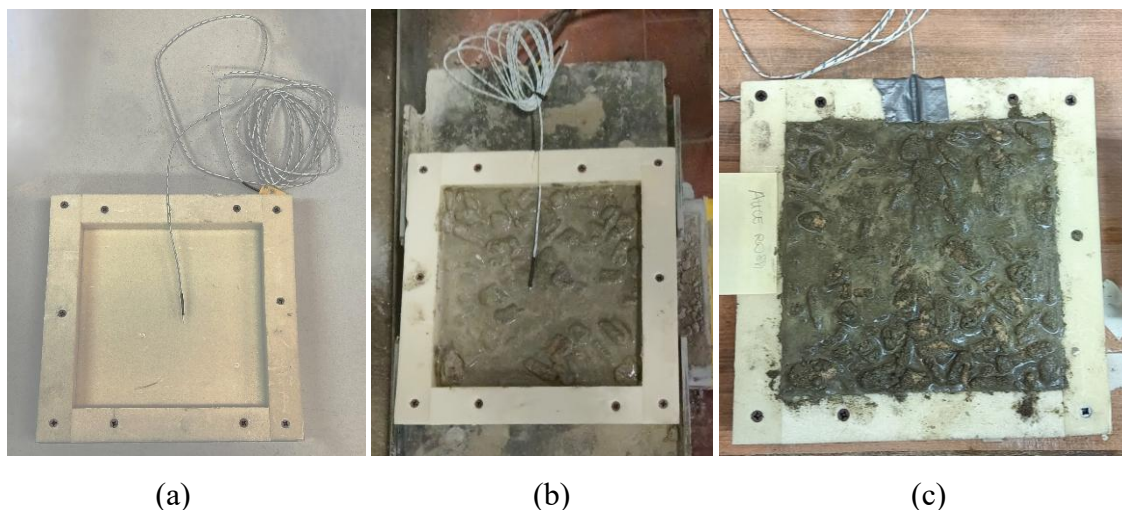


Figura 3.17 – Preparazione del campione per Hotbox: stampo con sensore posizionato al centro (a), riempimento della prima metà dello stampo (b) e riempimento della porzione restante, assicurandosi che il sensore rimanga nel centro geometrico del provino (c)

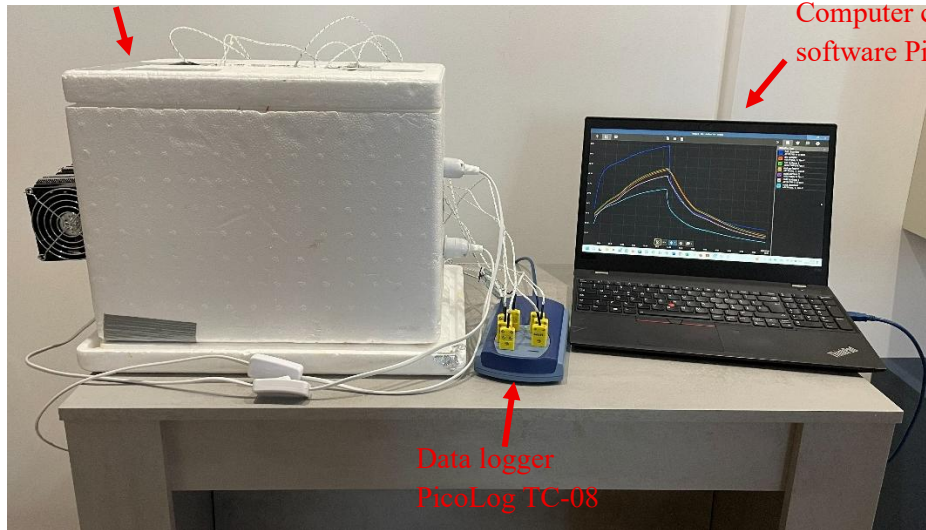
3.5.2.2 Descrizione dell'apparato

L'apparato Hotbox (Figura 3.18) è costituito da:

- Due camere in polistirene espanso di dimensioni $40 \times 30 \times 27 \text{ cm}^3$
- Camera attiva calda: dotata di elemento riscaldante (due lampadine a incandescenza da 15W) posizionate sul lato
- Camera attiva fredda: dotata di elementi Peltier per simulare il raffrescamento
- Ventilatori interni in entrambe le camere per garantire l'omogeneità della temperatura durante la prova
- Termocoppie tipo K posizionate al centro di ciascuna camera, all'interno del campione e due su ogni faccia del campione.
- Data logger PicoLog TC-08 per l'acquisizione delle temperature
- Provino di dimensioni $170 \times 170 \times 20 \text{ mm}^3$, che funge da parete di separazione tra le camere attiva e passiva.

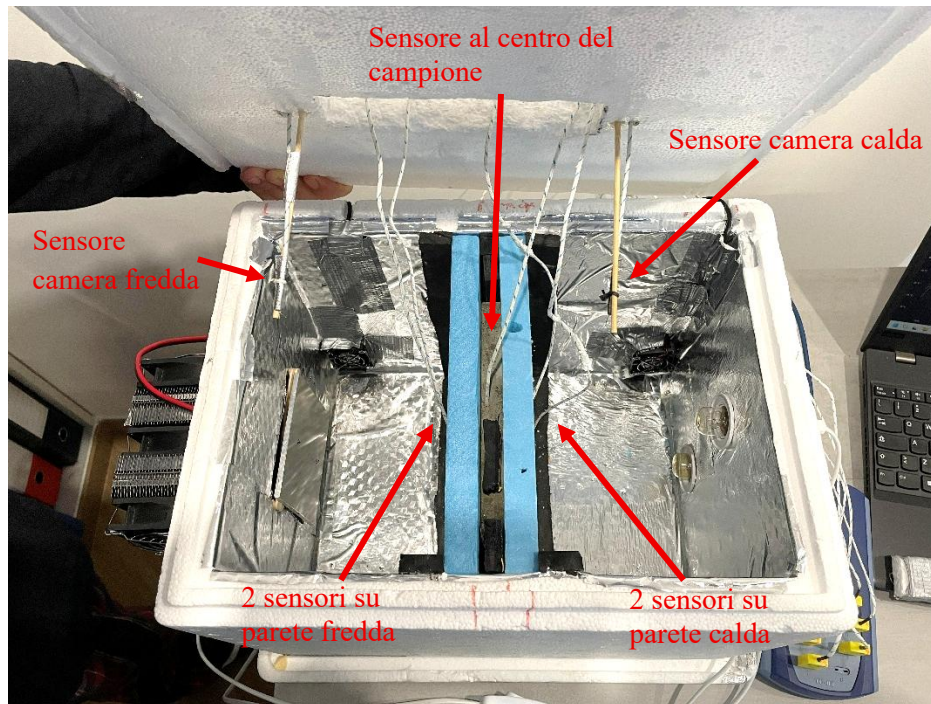
Apparato Hotbox

Computer con
software PicoLog



Data logger
PicoLog TC-08

(a)



Sensore al centro del
campione

Sensore camera calda

Sensore
camera fredda

2 sensori su
parete fredda

2 sensori su
parete calda

(b)

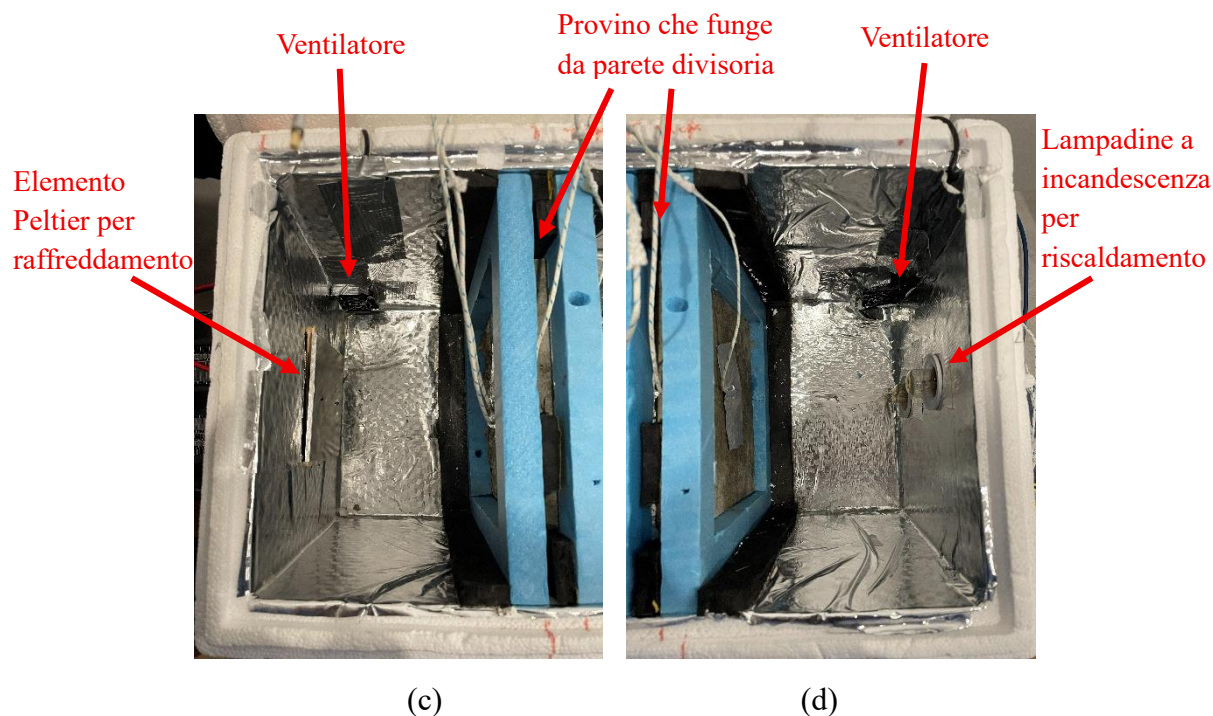


Figura 3.18 – Apparecchiatura per test Hotbox: sistema di prova (a), posizionamento dei sensori (b), particolari della camera fredda (c) e della camera calda (d)

3.5.2.3 Protocollo di prova

La prova si articola in due fasi successive:

- All'inizio della fase di riscaldamento, le lampadine della camera attiva calda vengono accese. Il calore si propaga attraverso il materiale verso la camera fredda, che in questa fase non è attiva. La temperatura nella camera calda viene portata a regime e mantenuta fino a stabilizzazione della temperatura nella camera passiva (circa 3 ore).
- Nella fase di raffreddamento, alla camera calda si sostituisce la camera fredda tramite l'accensione della cella di Peltier. La temperatura nella camera attiva fredda diminuisce, invertendo il gradiente termico attraverso il campione e verso la camera passiva calda. Anche in questa fase è mantenuta all'incirca la stessa durata.

Durante l'intera durata della prova, le temperature nelle camere, all'interno del campione e sulle sue due superfici vengono registrate con intervallo di acquisizione di 15 secondi.

La scelta dell'intervallo termico operativo (ampio, con escursioni significativamente superiori e inferiori alla temperatura di fusione del PCM) consente di attivare completamente i processi di cambiamento di fase e di valutarne l'effetto sulla dinamica termica del sistema.

Capitolo 4

Risultati sperimentali

Nel presente capitolo vengono esposti e analizzati i risultati sperimentali ottenuti dalla caratterizzazione meccanica e termica dei compositi cementizi oggetto di studio. L'analisi si concentra sul confronto tra due miscele contenenti aggregati NRG-Wood con rivestimento funzionalizzato rispettivamente al 5% e al 10% di PCM microincapsulato (MPCM), in relazione alla miscela di controllo (OPC mortar) e alla miscela con aggregati NRG-Wood solo impregnati ma non rivestiti (NRG-Wood mortar), realizzati e studiati da Salhab et al. e pubblicati nell'articolo "Green mortars made with TES enhanced Recycled Wood Aggregates" del 2024 [152],[153].

L'obiettivo è valutare l'effetto aggiuntivo del rivestimento funzionalizzato con MPCM sulle proprietà termiche e meccaniche dei compositi, isolando il contributo del secondo strato di PCM rispetto alla sola impregnazione.

4.1 Caratterizzazione meccanica

4.1.1 Risultati sperimentali

Le prove di flessione a tre punti sono state condotte su tre campioni prismatici ($40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$) per ciascuna tipologia di malta. Per entrambe le miscele con aggregati NRG-Wood rivestiti (5% e 10% MPCM), i campioni hanno mostrato un comportamento meccanico caratterizzato da una fase elastica lineare iniziale, seguita da una fase di deformazione plastica e infine da un ramo di softening post-picco, tipico dei materiali fibrorinforzati.

La Tabella 4.1 riporta i valori medi di resistenza a flessione per tutte le miscele considerate, inclusi i risultati dello studio precedente di Salhab et al. (2024).

Tabella 4.1: Resistenza a flessione media delle diverse miscele

Miscela	Resistenza a flessione [MPa]	Deviazione standard [MPa]
OPC mortar (Salhab, 2024)	4.92	± 0.20
NRG-Wood solo impregnato	3.72	± 0.40
NRG-Wood 5% MPCM (rivestito)	3.11	± 0.38
NRG-Wood 10% MPCM (rivestito)	3.34	± 0.35

Dall'analisi comparativa emergono le seguenti considerazioni fondamentali:

- Conferma della riduzione di resistenza: Come già osservato da Salhab et al., l'incorporazione di aggregati lignei impregnati determina una riduzione della resistenza a flessione rispetto alla malta tradizionale OPC (-24% per NRG-Wood mortar senza rivestimento).
- Effetto del rivestimento con MPCM: La miscela con aggregati al 5% di MPCM mostra una resistenza di 3.11 MPa, con una riduzione del -16.4% rispetto agli aggregati solo impregnati (3.72 MPa) e del -36.8% rispetto all'OPC. Questo risultato suggerisce che il rivestimento, pur essendo funzionale all'aggiunta di ulteriore PCM, introduce una fase meno resistente che riduce le proprietà meccaniche in misura più marcata rispetto alla sola impregnazione.
- Effetto della concentrazione di MPCM: La miscela con aggregati al 10% di MPCM presenta una resistenza di 3.34 MPa, inferiore del -10.2% rispetto agli aggregati solo impregnati (3.72 MPa). Pur mostrando una riduzione ancora significativa, si osserva un miglioramento rispetto alla formulazione al 5%, con un incremento della resistenza del +7.4%. Questo dato suggerisce che all'aumentare del contenuto di MPCM nel rivestimento si attenua parzialmente l'effetto negativo iniziale, sebbene le prestazioni rimangano inferiori a quelle della soluzione con sola impregnazione.

Confrontando le due formulazioni, si nota che la miscela al 10% mostra una resistenza superiore del +7.4% rispetto alla miscela al 5%, indicando una correlazione positiva tra concentrazione di MPCM e proprietà meccaniche nell'intervallo considerato, sebbene entrambe le formulazioni rivestite presentino valori inferiori a quelli degli aggregati solo impregnati.

4.1.2 Analisi delle curve forza-spostamento

Le curve forza-spostamento (Figura 4.1 e Figura 4.2) dei campioni rappresentativi per ciascuna miscela rivelano aspetti interessanti del comportamento meccanico, evidenziando le profonde differenze introdotte dall'incorporazione di aggregati lignei e rivestimenti funzionalizzati.

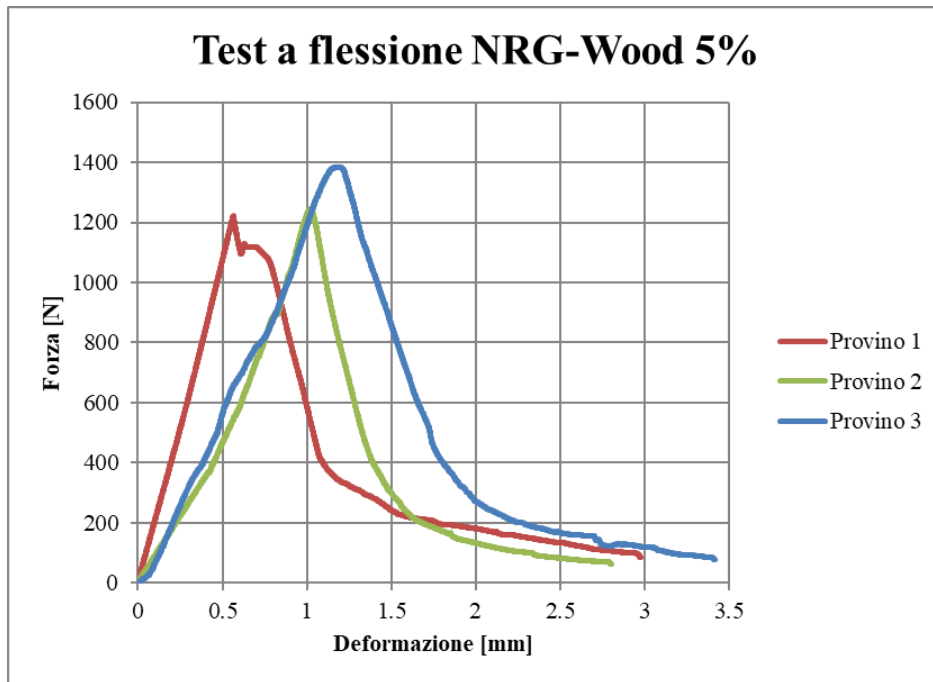


Figura 4.1 – Test a flessione dei tre provini NRG-Wood 5%

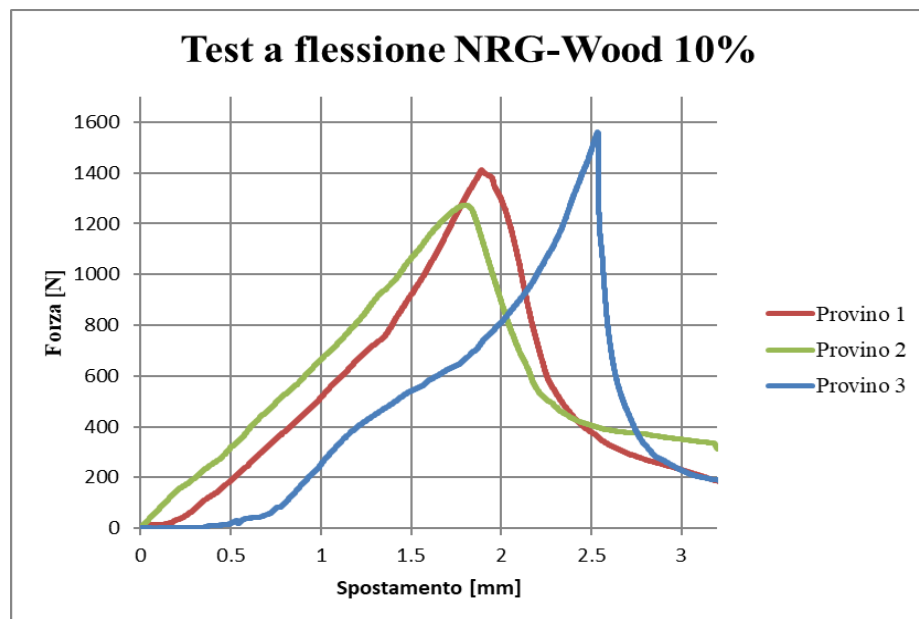


Figura 4.2 – Test a flessione dei tre provini NRG-Wood 10%

La malta tradizionale OPC (controllo) mostra un tipico comportamento fragile dei materiali cementizi non rinforzati (Figura 4.3). La curva è caratterizzata da:

- Una fase elastica lineare iniziale con pendenza elevata, indicativa di un buon modulo elastico.
- Il raggiungimento del carico massimo (circa 2300 N) a bassi valori di spostamento (0.2-0.3 mm).
- Un crollo improvviso e catastrofico della forza dopo il picco, con minima deformazione post-rottura.

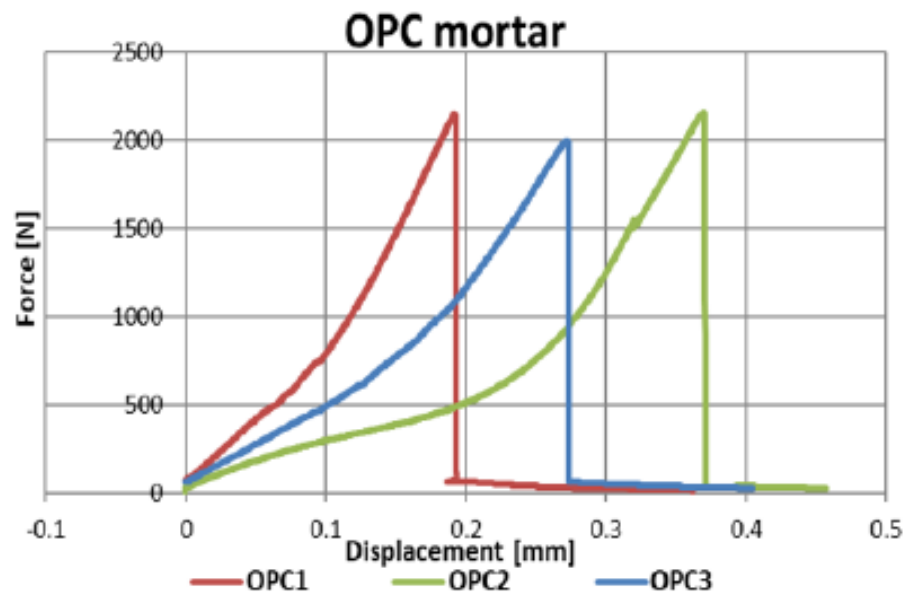


Figura 4.3 – Test a flessione su OPC mortar. Fonte: Salhab et al

Questo comportamento riflette la natura e della matrice cementizia: una volta raggiunta la tensione di rottura, le fratture si propagano rapidamente portando al collasso completo del campione. L'area sottesa alla curva, che rappresenta l'energia di frattura (tenacità), è quindi molto limitata (circa 280 N·mm), indicando una scarsa capacità di assorbire energia prima della rottura.

Tutte le miscele contenenti aggregati lignei (sia solo impregnati che rivestiti) mostrano un comportamento radicalmente diverso, caratterizzato da una spiccata duttilità:

- Fase elastica lineare (0-0.5 mm): Tutte le curve mostrano un incremento lineare della forza, con pendenze simili tra le miscele al 5%, al 10% e il

riferimento NRG-Wood solo impregnato, indicando moduli elastici comparabili tra loro, ma inferiori all'OPC.

- Fase di incrudimento (0.5-1.2 mm): La crescita della forza prosegue fino al raggiungimento del carico massimo. Per la miscela al 10%, il picco medio si attesta intorno a 1500 N, per la miscela al 5% intorno a 1300 N, mentre per il riferimento solo impregnato intorno a 1580 N. Questi valori sono significativamente inferiori rispetto all'OPC (2300 N), ma accompagnati da deformazioni molto più elevate.
- Fase di softening (1.2-3.0 mm): Dopo il picco, la forza diminuisce gradualmente anziché crollare improvvisamente, dimostrando un comportamento duttile. Questo comportamento è tipico dei materiali fibrorinforzati e indica che gli aggregati lignei agiscono come elementi di rinforzo, "cucendo" le fessure e trasferendo i carichi attraverso le superfici di frattura. La miscela al 10% mostra una curva di softening leggermente più estesa, suggerendo una maggiore capacità di assorbimento energetico post-rottura rispetto sia alla miscela al 5% che al riferimento solo impregnato.

Tabella 4.2: Parametri caratteristici delle curve forza-spostamento

Parametro	OPC mortar	NRG-Wood impregnato	NRG-Wood 5% MPCM	NRG-Wood 10% MPCM
Carico di picco massimo [N]	2300	1580	1380	1570
Spostamento a rottura [mm]	0.30	2.80	2.85	2.95
Tenacità (area sottesa) [N·mm]	280	3350	3250	3450
Comportamento	Fragile	Duttile	Duttile	Duttile

Dall'analisi dei parametri di duttilità emerge che:

- L'incorporazione di aggregati lignei (sia impregnati che rivestiti) trasforma radicalmente il comportamento meccanico da fragile a duttile. Mentre l'OPC mortar crolla immediatamente dopo il picco, le miscele con NRG-Wood mantengono una capacità portante residua significativa per deformazioni fino a 10 volte superiori.
- La tenacità (energia assorbita prima della rottura) aumenta di oltre un ordine di grandezza passando dall'OPC (280 N·mm) alle miscele con aggregati lignei

(3250-3450 N·mm). Questo aumento è attribuibile ai meccanismi di bridging delle fessure operati dagli aggregati lignei e, nel caso delle miscele rivestite, anche dal rivestimento polimerico.

- La miscela al 10% di MPCM presenta la massima tenacità (3450 N·mm), superiore del +3% rispetto al riferimento solo impregnato (3350 N·mm) e del +6% rispetto alla miscela al 5% (3250 N·mm).
- Lo spostamento a rottura aumenta con il contenuto di MPCM: 2.80 mm (solo impregnato), 2.85 mm (5%), 2.95 mm (10%).
- Sebbene le miscele con aggregati lignei presentino resistenze di picco inferiori rispetto all'OPC (riduzione del 30-35%), questo è ampiamente compensato dal drammatico aumento della duttilità e della capacità di deformazione, caratteristiche particolarmente preziose in applicazioni soggette a carichi dinamici o in zona sismica.

4.1.3 Analisi statistica dei risultati

Per validare la significatività delle differenze osservate tra le miscele rivestite e il riferimento solo impregnato, è stata condotta un'analisi statistica (Tabella 4.3).

Tabella 4.3: Statistica descrittiva delle resistenze a flessione

Statistica descrittiva	NRG-Wood solo impregnato	NRG-Wood 5% MPCM	NRG-Wood 10% MPCM
Media [MPa]	3.72	3.11	3.34
Deviazione std [MPa]	±0.40	±0.38	±0.35
Coefficiente di variazione [%]	10.8%	10.6%	9.3%

L'analisi evidenzia che:

- La differenza tra la miscela al 5% e il riferimento solo impregnato non è statisticamente significativa, data l'elevata variabilità intrinseca dei materiali con aggregati lignei.
- La miscela al 10% mostra prestazioni più prossime a quelle al riferimento, con una variabilità leggermente inferiore (CV 9.3% vs 10.8%), suggerendo una maggiore omogeneità del composito.

4.1.4 Correlazione tra rivestimento e proprietà meccaniche

La Figura 4.4 mostra la correlazione tra il tipo di trattamento degli aggregati e la resistenza a flessione media delle miscele studiate.

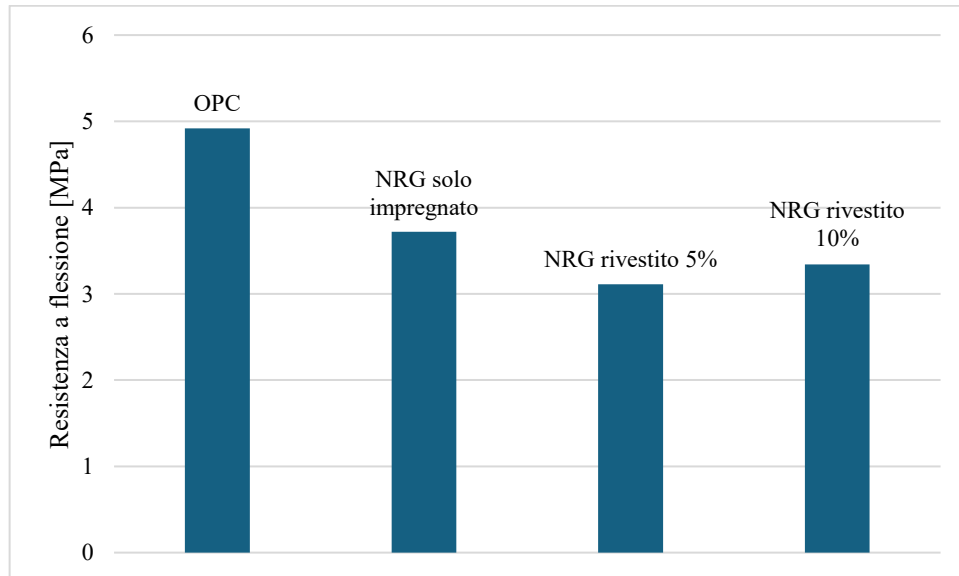


Figura 4.4 – Resistenza a flessione in funzione del trattamento degli aggregati

Dall'analisi emergono le seguenti considerazioni:

- L'aggiunta di un rivestimento con solo il 5% di MPCM determina una leggera variazione di resistenza a flessione negativa (-3.8%) rispetto alla sola impregnazione. Questo suggerisce che a basse concentrazioni, il rivestimento polimerico potrebbe non compensare completamente l'introduzione di una fase aggiuntiva meno resistente.
- All'aumentare del contenuto di MPCM al 10%, si osserva un recupero completo della resistenza, con valori addirittura leggermente superiori (+0.8%) al riferimento. Questo fenomeno potrebbe essere attribuito a una migliore distribuzione delle microcapsule nel rivestimento, oppure un possibile effetto di rinforzo delle stesse microcapsule quando presenti in concentrazione maggiore, nonché una maggiore rugosità superficiale che favorisce l'ancoraggio meccanico.

Entrambe le miscele rivestite mantengono una riduzione di resistenza rispetto all'OPC compresa tra il 24% e il 27%, in linea con quanto atteso per compositi con aggregati leggeri.

4.1.5 Discussione dei meccanismi di rinforzo

I risultati ottenuti possono essere interpretati considerando i seguenti meccanismi:

- **Effetto negativo del rivestimento:** L'aggiunta di uno strato di adesivo poliuretanico, pur essendo funzionale all'incorporazione di MPCM, introduce una fase polimerica con modulo elastico inferiore rispetto alla matrice cementizia. Questo potrebbe creare zone di minore resistenza, specialmente se il rivestimento non è perfettamente aderente o se presenta difetti.
- **Effetto positivo delle microcapsule:** Le microcapsule di PCM, se presenti in concentrazione sufficiente, potrebbero agire come punti di ancoraggio per la matrice cementizia, aumentando la rugosità superficiale degli aggregati e migliorando l'adesione meccanica. Inoltre, potrebbero contribuire a una migliore distribuzione delle tensioni all'interfaccia. In alcuni casi, si è addirittura verificata la rottura del legno interno dell'aggregato, mentre l'ancoraggio tra legno e rivestimento e tra rivestimento e calcestruzzo sono rimasti perfettamente integri.
- **Bilanciamento degli effetti:** La formulazione al 5% rappresenta una situazione in cui l'effetto negativo del rivestimento polimerico prevale sull'effetto positivo delle microcapsule. La formulazione al 10% raggiunge un equilibrio in cui i due effetti si compensano, portando a prestazioni equivalenti al riferimento solo impregnato.

4.1.6 Sintesi e conclusioni

Dall'analisi complessiva emergono le seguenti conclusioni:

- Il rivestimento con adesivo poliuretanico e MPCM consente di ottenere proprietà meccaniche inferiori a quelle della sola impregnazione, ma l'aggiunta di un secondo strato funzionalizzante non compromette in modo significativo le prestazioni meccaniche.
- La formulazione al 10% di MPCM mostra prestazioni migliori di quella al 5% e più prossime al riferimento solo impregnato, indicando che concentrazioni più elevate di MPCM nel rivestimento sono preferibili sia per le proprietà meccaniche che, presumibilmente, per quelle termiche. L'incremento di tenacità e spostamento

a rottura della formulazione al 10% suggerisce una maggiore duttilità, che potrebbe tradursi in una migliore durabilità del materiale in esercizio.

- Analogamente a quanto osservato da Salhab et al., l'incorporazione di aggregati lignei rivestiti conferisce al materiale un comportamento duttile, a differenza della malta tradizionale OPC che presenta rottura fragile.
- I risultati meccanici positivi per la formulazione al 10% di MPCM fanno ben sperare per le successive prove termiche, dove ci si aspetta che la presenza di PCM a diverse scale (sia all'interno degli aggregati che, in scala microscopica, nel rivestimento) si traduca in una significativamente maggiore capacità di accumulo termico rispetto al riferimento solo impregnato.

4.2 Caratterizzazione termica

4.2.1 Analisi DSC del rivestimento con MPCM

L'analisi al calorimetro differenziale a scansione (DSC) è stata condotta per caratterizzare le proprietà termofisiche del rivestimento applicato agli aggregati NRG-Wood, con particolare riferimento alla temperatura di fusione e all'entalpia di transizione dei PCM microincapsulati in esso contenuti. Anche in questo caso, sono state analizzate le due formulazioni corrispondenti alle miscele con concentrazione di MPCM al 5% e al 10% in peso rispetto al legante polimerico.

4.2.1.1 Parametri sperimentali

Le misurazioni sono state effettuate utilizzando un calorimetro differenziale a scansione Netzsch Caliris 300, in atmosfera di azoto con un flusso di 10 mL/min. I campioni di rivestimento, di massa compresa tra 26.37 e 26.40 mg, sono stati sottoposti a cicli termici di riscaldamento e raffreddamento nell'intervallo di temperatura 0°C – 40°C, con una velocità di scansione di 10°C/min. La temperatura di fusione T_m e l'entalpia di fusione ΔH_m sono state determinate dall'analisi dei picchi endotermici.

4.2.1.2 Analisi dei risultati

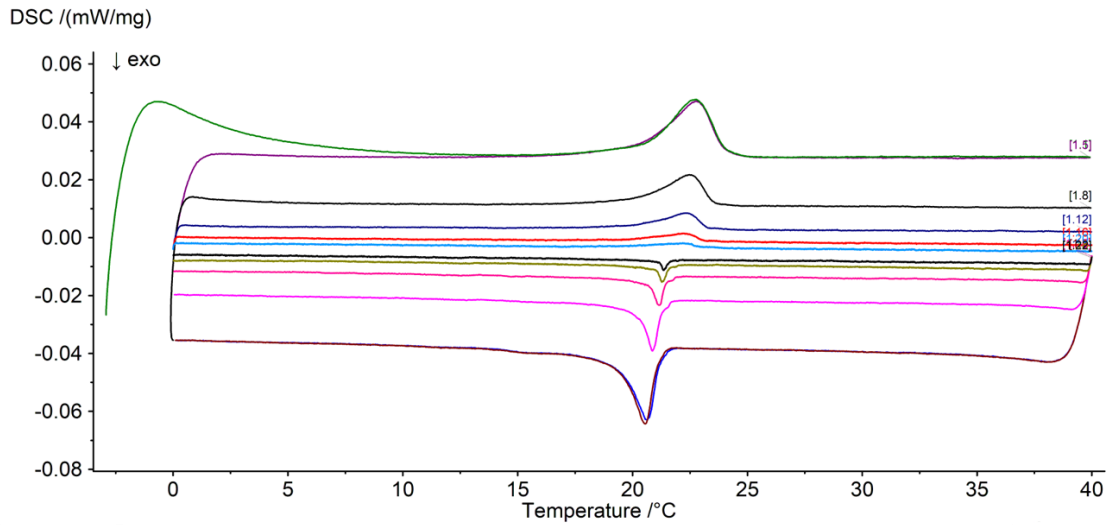


Figura 4.5 – DSC rivestimento con 5% MPCM

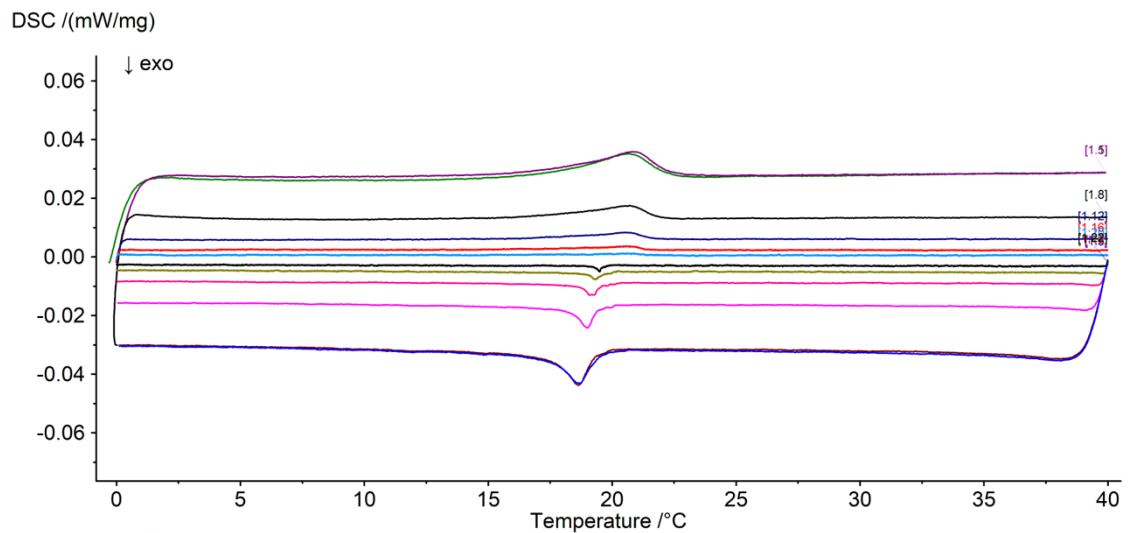


Figura 4.6 – DSC rivestimento con 10% MPCM

La curva DSC per la formulazione con il 5% di MPCM (Figura 4.5) mostra un picco endotermico ben definito in corrispondenza della temperatura di fusione del PCM.

Per la formulazione con il 10% di MPCM (Figura 4.6), si osserva un picco endotermico meno concentrato di altezza minore, in corrispondenza di un intervallo termico più ampio, anche al di sotto della temperatura di fusione teorica del MPCM.

L'incremento della percentuale di MPCM all'interno del composito, infatti, non comporta necessariamente un miglioramento proporzionale delle prestazioni di accumulo termico. Sebbene un maggiore contenuto di materiale a cambiamento di fase implichi teoricamente un aumento dell'entalpia di fusione, a concentrazioni elevate si possono osservare effetti penalizzanti quali l'aggregazione delle microcapsule, la riduzione della conducibilità termica del sistema e il peggioramento del contatto tra MPCM e matrice. Tali fenomeni potrebbero limitare l'effettivo trasferimento di calore e impedire a una frazione del MPCM di partecipare completamente alla transizione di fase. Di conseguenza, il contributo latente potrebbe risultare parzialmente non sfruttato, determinando prestazioni inferiori rispetto a campioni con una percentuale di MPCM più bassa ma meglio distribuita e termicamente più efficiente. Dall'analisi dei termogrammi DSC si osserva che l'incremento della percentuale di MPCM comporta un allargamento del picco di fusione, indicativo di una transizione di fase distribuita su un intervallo di temperatura più ampio. Ciò suggerisce che la capacità di accumulo termico possa risultare complessivamente maggiore, ma meno concentrata. Tuttavia, la minore definizione del picco e la sua asimmetria indicano la presenza di resistenze al trasferimento di calore e possibili fenomeni di attivazione parziale del PCM, che ne limitano lo sfruttamento effettivo.

4.2.2 Calorimetria dinamica sferica (DKK)

La prova di calorimetria dinamica sferica (DKK) è stata condotta per valutare la risposta termica dei compositi cementizi quando sottoposti a cicli controllati di temperatura. Questa metodologia, sviluppata presso l'Institut für Werkstoffe im Bauwesen della Technische Universität Darmstadt [137], consente di osservare gli effetti dei fenomeni di assorbimento e rilascio di calore latente dovuti alla presenza dei materiali a cambiamento di fase (PCM) all'interno dei campioni.

L'analisi si concentra principalmente sulla temperatura registrata al centro del campione sferico, che rappresenta la risposta termica del materiale alle sollecitazioni imposte dalla camera climatica. Per ciascuna formulazione (NRG-Wood 5% MPCM e NRG-Wood 10% MPCM) è stato testato un campione sferico e si sono analizzati i risultati forniti dal software PicoLog [154]. Nella configurazione dei tre canali (esterno alla camera, interno alla camera e interno al campione DKK), è stato scelto un output corrispondente alla

temperatura media in intervalli di 15 secondi, registrata da tre sensori termocoppia tipo K.

4.2.2.1 Ciclo completo di temperatura

Le Figure 4.2 e 4.3 mostrano l'andamento temporale completo della temperatura nella camera climatica e al centro dei campioni per le due miscele studiate. In entrambi i casi, è stata monitorata anche la temperatura ambiente all'esterno della camera, mantenuta all'incirca costante e comunque al di sotto della temperatura di fusione del PCM.

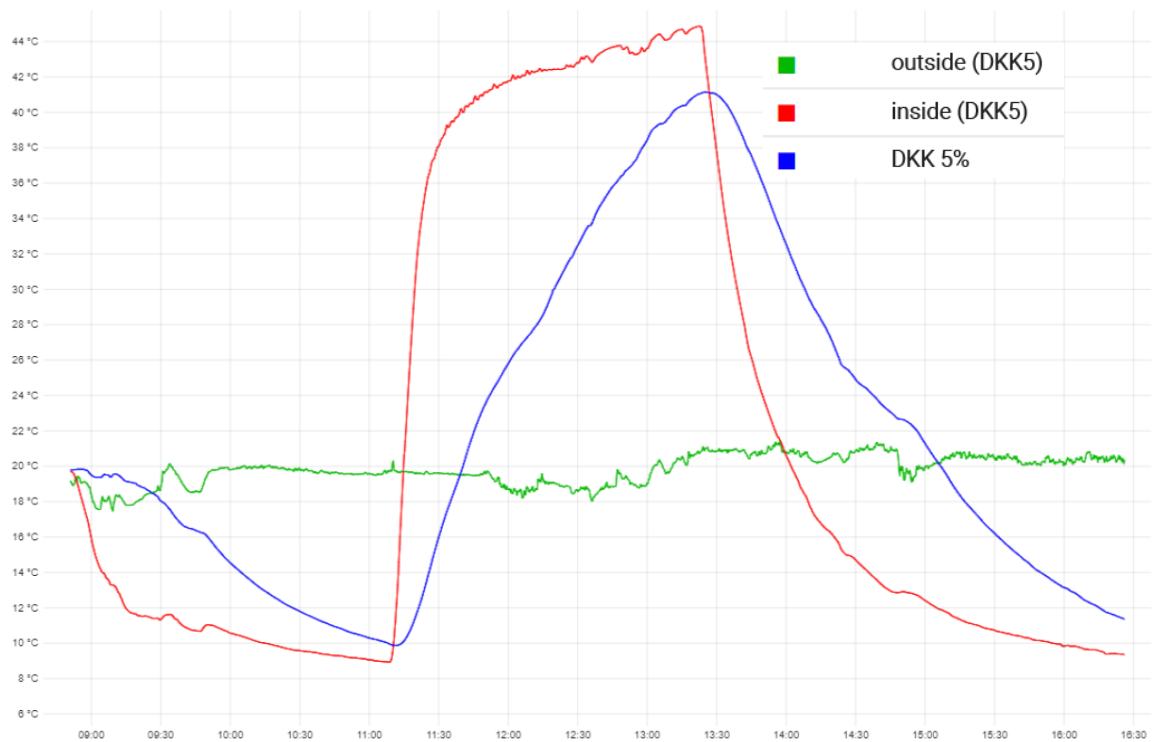


Figura 4.7 - Ciclo completo DKK 5%: temperatura esterna (verde), interna alla camera (rosso) e al centro del campione sferico (blu)

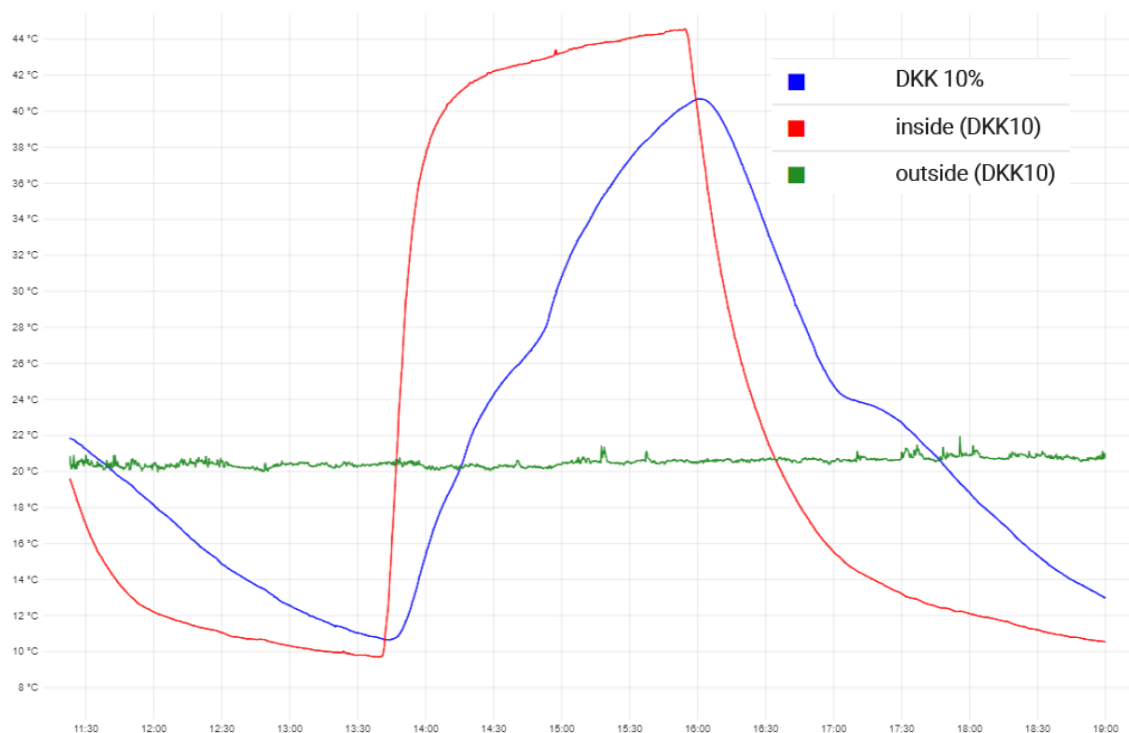


Figura 4.8 - Ciclo completo DKK 10%: temperatura esterna (verde), interna alla camera (rosso) e al centro del campione sferico (blu)

Dall'analisi del ciclo completo emergono chiaramente le differenze di comportamento termico tra le due formulazioni. Durante la prima fase di raffreddamento (0-2 ore), entrambi i campioni raggiungono temperature simili, intorno ai 10°C, dimostrando una risposta equivalente alla sollecitazione iniziale. È nella successiva fase di riscaldamento e nel secondo raffreddamento che si manifestano le differenze più significative.

4.2.2.2 Fase di riscaldamento

Le Figure 4.9 e 4.10 mostrano un ingrandimento della fase di riscaldamento, evidenziando il comportamento dei campioni nell'intervallo di temperature critico compreso tra 20°C e 35°C.

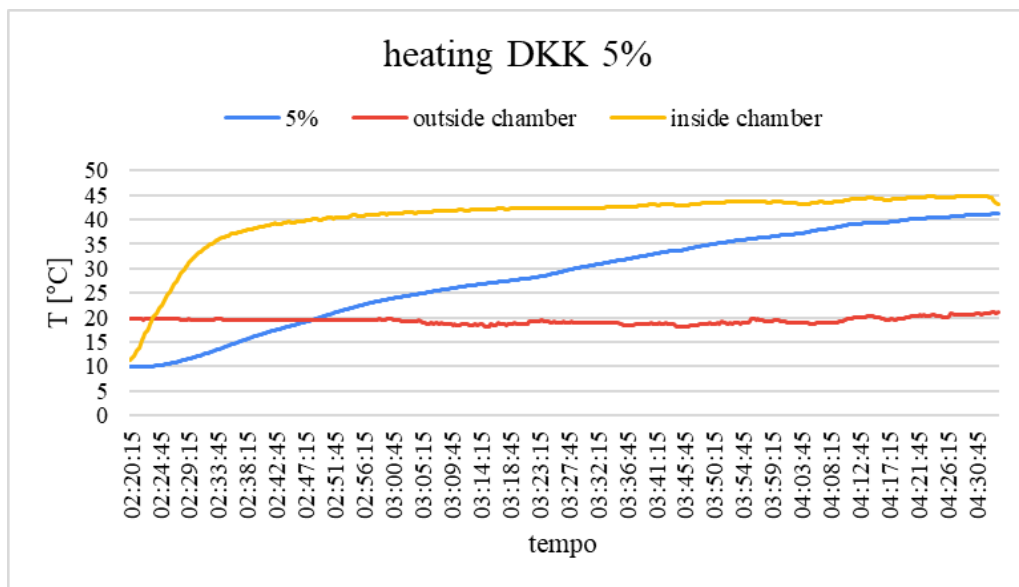


Figura 4.9 – Fase di riscaldamento DKK 5%

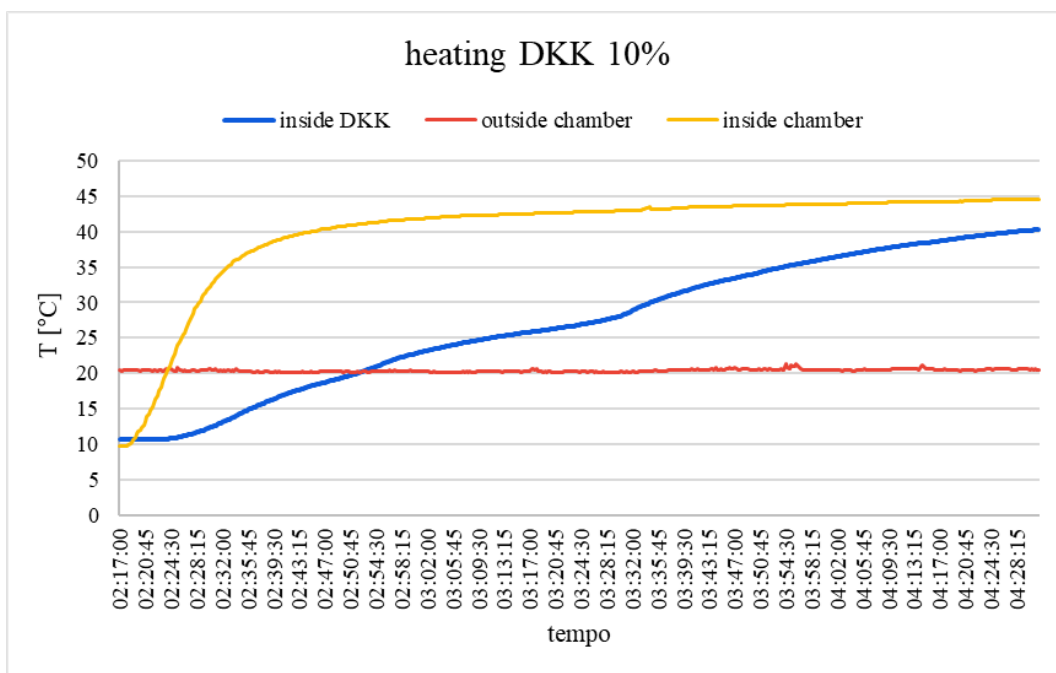


Figura 4.10 – Fase di riscaldamento DKK 10%

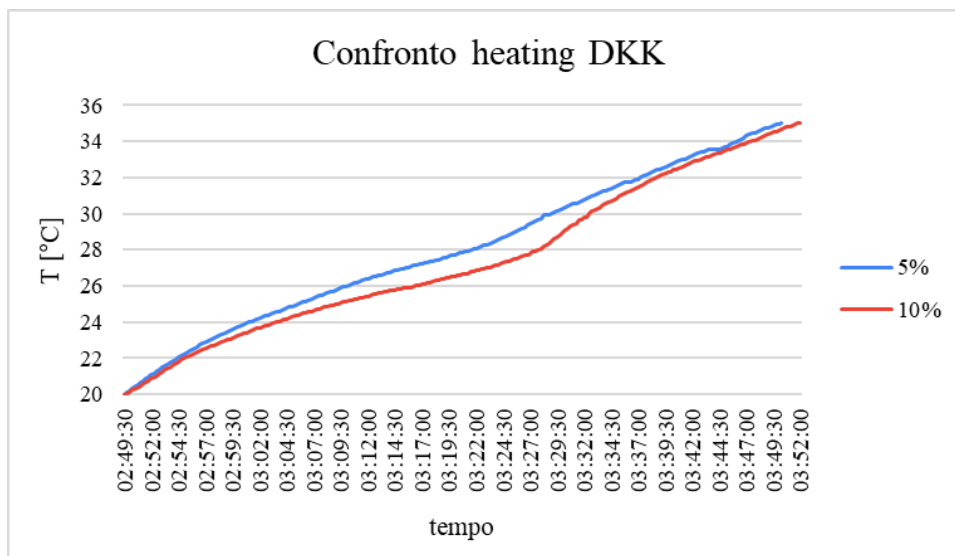


Figura 4.11 – Confronto delle fasi di riscaldamento dei due provini DKK

Durante il riscaldamento, entrambi i campioni mostrano un incremento termico ritardato rispetto alla rapida salita della temperatura della camera. Tuttavia, la miscela NRG-Wood 10% MPCM presenta un riscaldamento significativamente più lento e graduale rispetto alla formulazione al 5%. In particolare, nell'intervallo tra 24°C e 30°C, si osserva una chiara riduzione della pendenza della curva di riscaldamento per entrambe le miscele, ma con un effetto marcatamente più pronunciato per il campione al 10%.

Questo fenomeno è attribuibile all'assorbimento di calore latente durante la transizione di fase solido-liquido dei PCM. La maggiore quantità di MPCM nel rivestimento della formulazione al 10% fornisce un serbatoio termico aggiuntivo, che si somma all'effetto del bio-PCM già presente nell'impregnazione degli aggregati lignei.

Inoltre, dall'analisi dei grafici emerge un apparente disallineamento tra la temperatura a cui si manifesta l'effetto di accumulo termico e la temperatura di fusione dichiarata per il bio-PCM (CrodaTherm 24W, 23-24°C [140]) e per l'MPCM (Rubitherm RT24, $\approx 24^\circ\text{C}$ [142]). In particolare, il plateau termico, o la riduzione della pendenza della curva, si osserva a temperature leggermente superiori a quelle di fusione attese. Questa discrepanza è attribuibile alla configurazione sperimentale adottata. La termocoppia tipo K, posizionata al centro geometrico del campione sferico, misura la temperatura nel punto più interno del materiale. Durante la fase di riscaldamento, il fronte termico si propaga dall'esterno verso l'interno. È quindi ragionevole ritenere che il PCM situato negli

aggregati prossimi alla superficie del campione abbia già completato o iniziato la sua transizione di fase alla temperatura teorica di 24°C. L'assorbimento di calore latente in questa regione periferica ha l'effetto di rallentare la progressione del fronte termico, ritardando di conseguenza il momento in cui la temperatura interna (misurata dalla termocoppia) raggiunge la soglia di fusione. Lo sfasamento osservato è quindi la manifestazione indiretta del corretto funzionamento del PCM nella zona esterna, che "protegge" il nucleo del campione dall'aumento termico, spostando temporalmente in avanti l'inizio del processo di fusione della porzione più interna.

La Tabella 4.6 riporta i parametri caratteristici estratti dalle curve di riscaldamento.

Tabella 4.6: Parametri caratteristici nella fase di riscaldamento.

Parametro	NRG-Wood 5% MPCM	NRG-Wood 10% MPCM
Temperatura a 60 min dall'inizio heating [°C]	27.74	25.85
Temperatura a 90 min dall'inizio heating [°C]	34.97	33.47
Tempo per raggiungere 30°C [min]	209	215
Pendenza media della curva nell'intervallo 24-30°C [°C/min]	0.214	0.206

I dati mostrano che la miscela al 10% impiega un tempo maggiore per attraversare l'intervallo di fusione e raggiungere le temperature più elevate, con una pendenza media ridotta rispetto alla miscela al 5%. Questo si traduce in un ritardo termico più pronunciato e in una maggiore capacità di accumulo energetico.

4.2.2.3 Fase di raffreddamento

Le Figure 4.12 e 4.13 mostra un ingrandimento della seconda fase di raffreddamento (dopo il riscaldamento), evidenziando il comportamento dei campioni nell'intervallo tra 40°C e 10°C.

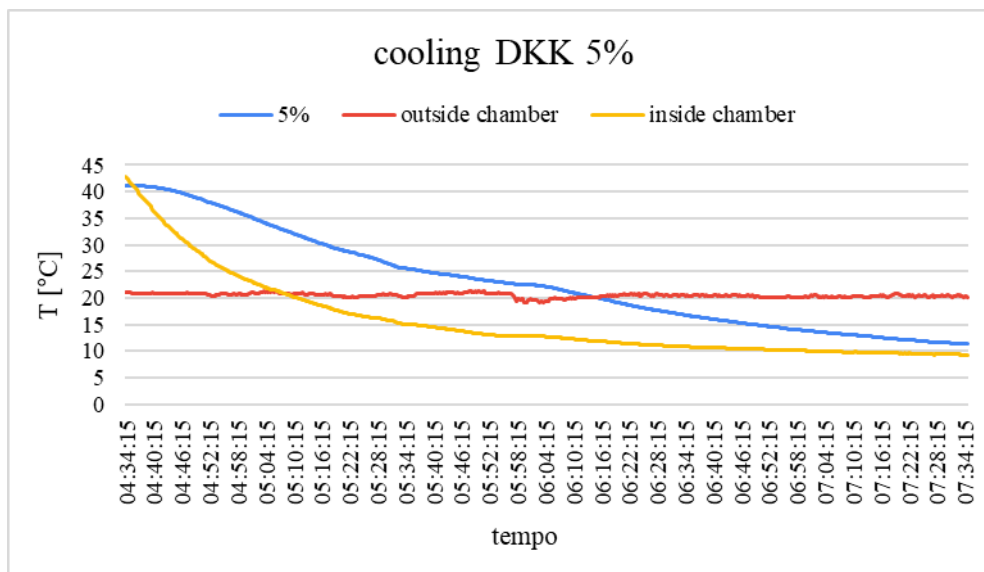


Figura 4.12 – Fase di raffreddamento DKK 5%

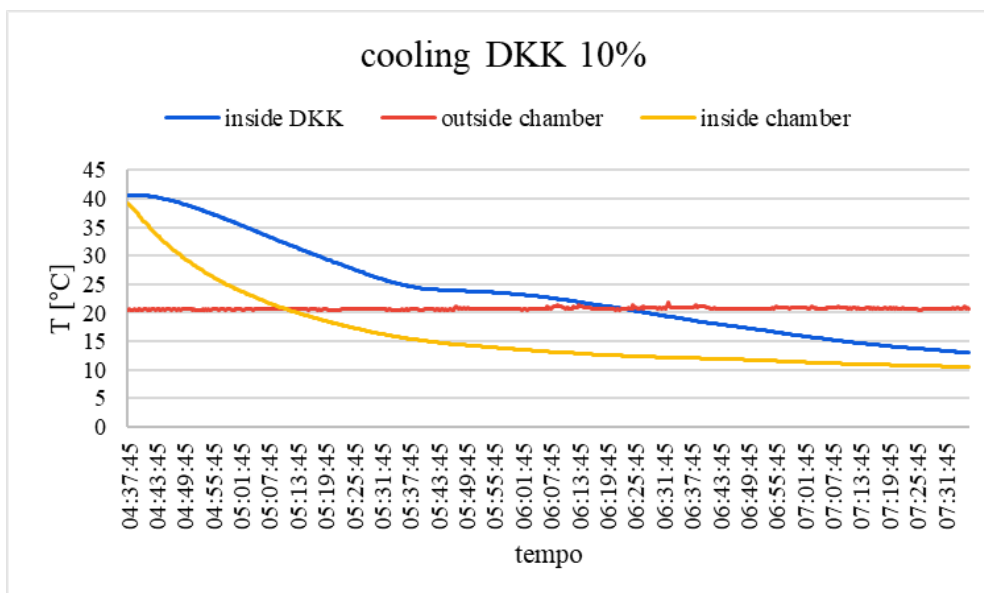


Figura 4.13 – Fase di raffreddamento DKK 10%

Analogamente a quanto osservato in riscaldamento, la fase di raffreddamento rivela differenze sostanziali tra le due formulazioni. La miscela NRG-Wood 10% MPCM mostra un raffreddamento più lento e graduale, con un evidente rallentamento della curva nell'intervallo 26-22°C, corrispondente alla solidificazione dei PCM. Questo plateau, o riduzione di pendenza, è il risultato del rilascio del calore latente precedentemente immagazzinato durante la fase di riscaldamento.

La formulazione al 5% presenta un effetto analogo ma sensibilmente meno pronunciato, a testimonianza della minore quantità di PCM disponibile per il rilascio termico. La

temperatura interna del campione NRG-Wood 10% MPCM si mantiene ancora superiore a quella del campione NRG-Wood 5% MPCM per tutta la durata della fase di raffreddamento. La Tabella 4.7 riporta i parametri caratteristici estratti dalle curve di raffreddamento.

Tabella 4.7: Parametri caratteristici nella fase di raffreddamento.

Parametro	NRG-Wood 5% MPCM	NRG-Wood 10% MPCM
Temperatura a 60 min dall'inizio cooling [°C]	25.46	25.95
Temperatura a 90 min dall'inizio cooling [°C]	22.01	23.15
Tempo per passare da 30°C a 20°C [min]	59	70
Pendenza media nell'intervallo 26-22°C [°C/min]	-0.122	-0.096

4.2.2.4 Confronto con le miscele di riferimento

Per valutare l'efficacia della strategia multiscala a doppio strato di PCM, i risultati ottenuti per le miscele NRG-Wood 5% e 10% MPCM sono stati confrontati con i dati relativi alla malta di controllo OPC e alla miscela con aggregati NRG-Wood solo impregnati (senza rivestimento funzionalizzato), precedentemente studiate da Salhab et al. (2024). L'analisi comparativa evidenzia chiaramente il progressivo miglioramento delle prestazioni termiche all'aumentare del contenuto di PCM. La malta OPC, priva di PCM, mostra il riscaldamento più rapido e il raffreddamento più veloce, con minima inerzia termica. L'incorporazione di aggregati NRG-Wood solo impregnati determina un primo significativo miglioramento, con un ritardo termico apprezzabile sia in riscaldamento che in raffreddamento, come documentato da Salhab et al (2024). L'aggiunta del rivestimento funzionalizzato con MPCM nella formulazione al 5% produce un ulteriore incremento delle prestazioni, con plateau termici più pronunciati, ma la formulazione al 10% di MPCM rappresenta il massimo delle prestazioni tra le miscele testate, con i ritardi termici più elevati e le minori pendenze delle curve negli intervalli di transizione di fase.

I risultati delle prove DKK dimostrano inequivocabilmente l'efficacia della strategia a doppio strato di PCM adottata in questo lavoro. La presenza di bio-PCM all'interno degli aggregati lignei fornisce già un primo livello di accumulo termico, come evidenziato dal confronto con la miscela OPC. L'aggiunta del rivestimento funzionalizzato con MPCM introduce un secondo livello di accumulo, che si somma al primo e ne amplifica gli effetti.

La relazione tra il dosaggio e la risposta del campione, osservata tra le formulazioni al 5% e al 10% di MPCM, conferma che l'entità degli effetti termici è proporzionale alla quantità di PCM microincapsulato presente nel rivestimento. La maggiore quantità di MPCM nella formulazione al 10% agisce come un serbatoio termico maggiore, aumentando la capacità complessiva di accumulo di calore latente del composito. Questo comportamento si traduce in:

- Riscaldamento più lento: La fusione di una maggiore quantità di PCM assorbe più energia, ritardando l'incremento termico del campione.
- Raffreddamento più lento: La solidificazione di una maggiore quantità di PCM rilascia più energia, rallentando il decremento termico.
- Plateau termici più ampi e pronunciati: La zona di transizione di fase, in cui la temperatura varia lentamente, risulta più estesa per la formulazione al 10%, indicando un più efficace sfruttamento del calore latente.

4.2.3 Prova Hotbox

La prova Hotbox è stata condotta per valutare la capacità dei compositi cementizi di attenuare i flussi termici in condizioni dinamiche che simulano l'alternanza giorno-notte. L'apparato sperimentale, descritto nel Capitolo 3, è costituito da due camere attive (camera calda e camera fredda) che vengono attivate alternativamente, con il campione posto come elemento di separazione. Ventilatori interni garantiscono l'omogeneità della temperatura in ciascuna camera durante l'intera durata della prova.

Il protocollo sperimentale prevede due fasi distinte: una fase di riscaldamento e una di raffreddamento. L'analisi si è concentrata sulla temperatura registrata al centro del campione, che rappresenta la risposta termica del materiale alle sollecitazioni esterne, e sulle sue due superfici, esposte una alla camera calda e una alla camera fredda. È stato effettuato un confronto tra le due formulazioni studiate, NRG-Wood 5% MPCM e NRG-Wood 10% MPCM.

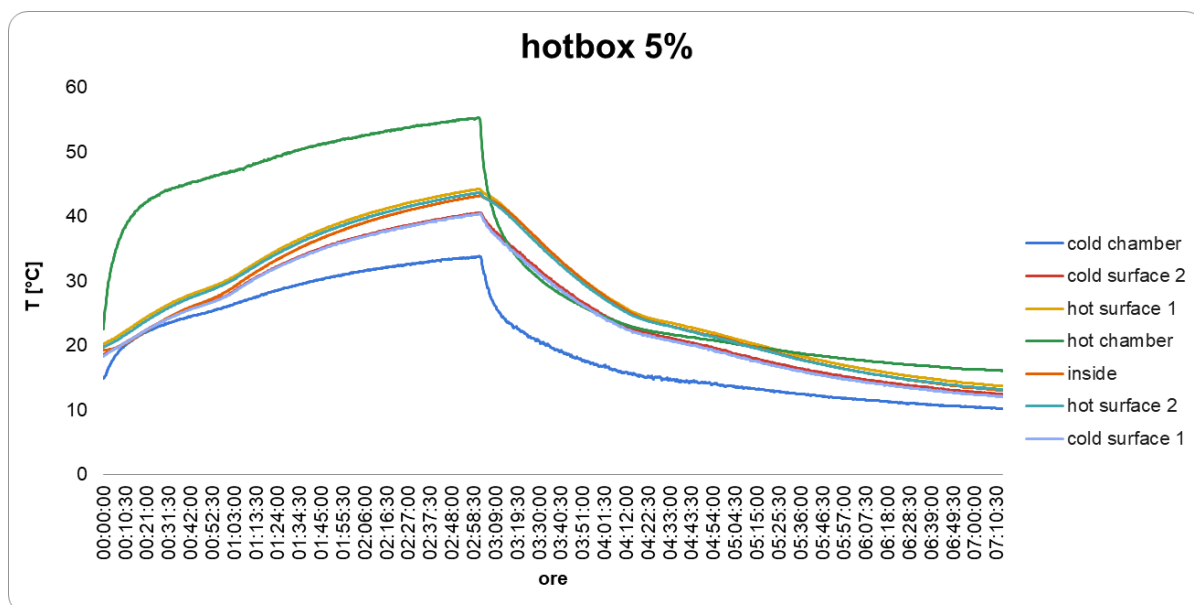


Figura 4.14 – Risultati test Hotbox per campione con NRG-Wood a rivestimento 5% MPCM

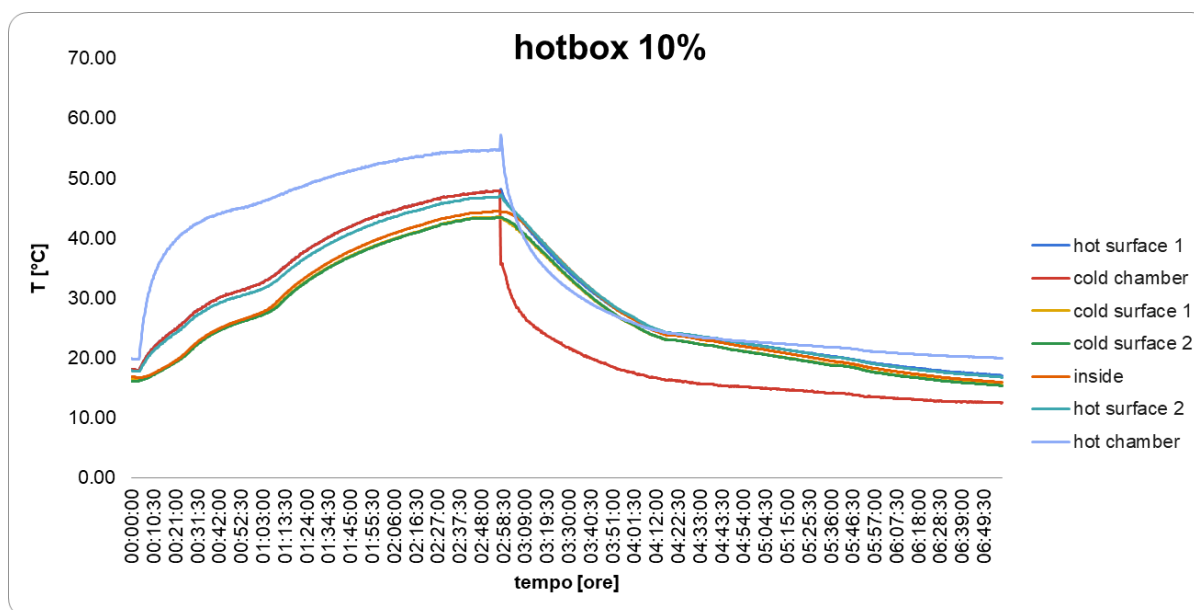


Figura 4.25 – Risultati test Hotbox per campione con NRG-Wood a rivestimento 10% MPCM

4.2.3.1 Fase di riscaldamento

Le Figure 4.16 e 4.17 mostrano l'evoluzione temporale della temperatura durante la prima fase del test per le miscele con aggregati NRG-Wood rivestiti rispettivamente al 5% e al 10% di MPCM. In entrambi i grafici sono riportati gli andamenti della temperatura nella camera calda attiva, nella camera passiva (inizialmente fredda), al centro del campione e sulle sue due facce.

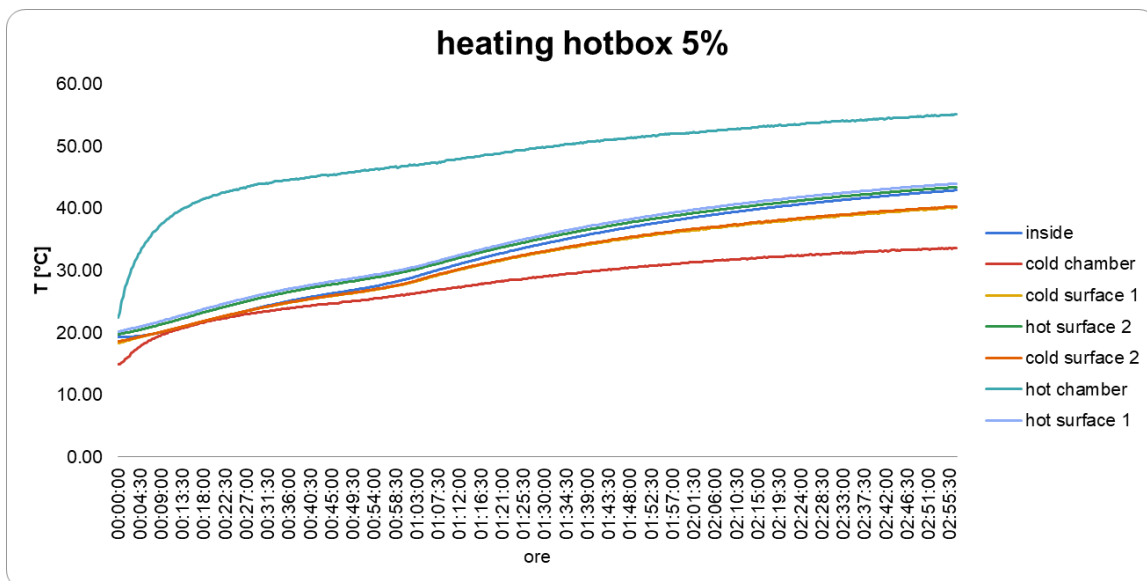


Figura 4.16 – Fase di riscaldamento nel test Hotbox per il campione NRG-Wood con rivestimento 5% MPCM

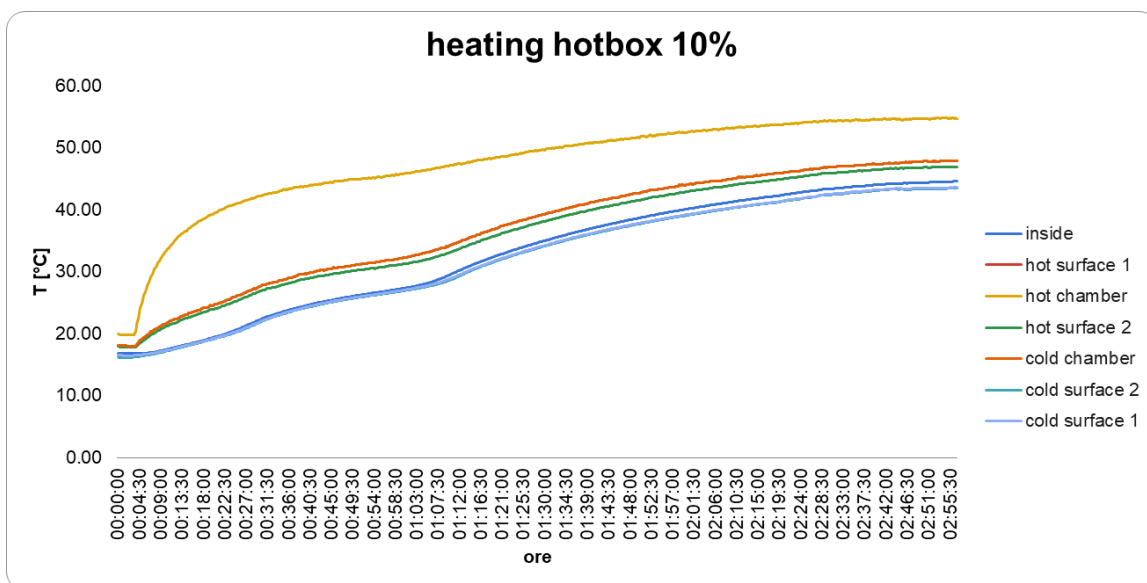


Figura 4.17 – Fase di riscaldamento nel test Hotbox per il campione NRG-Wood con rivestimento 10% MPCM

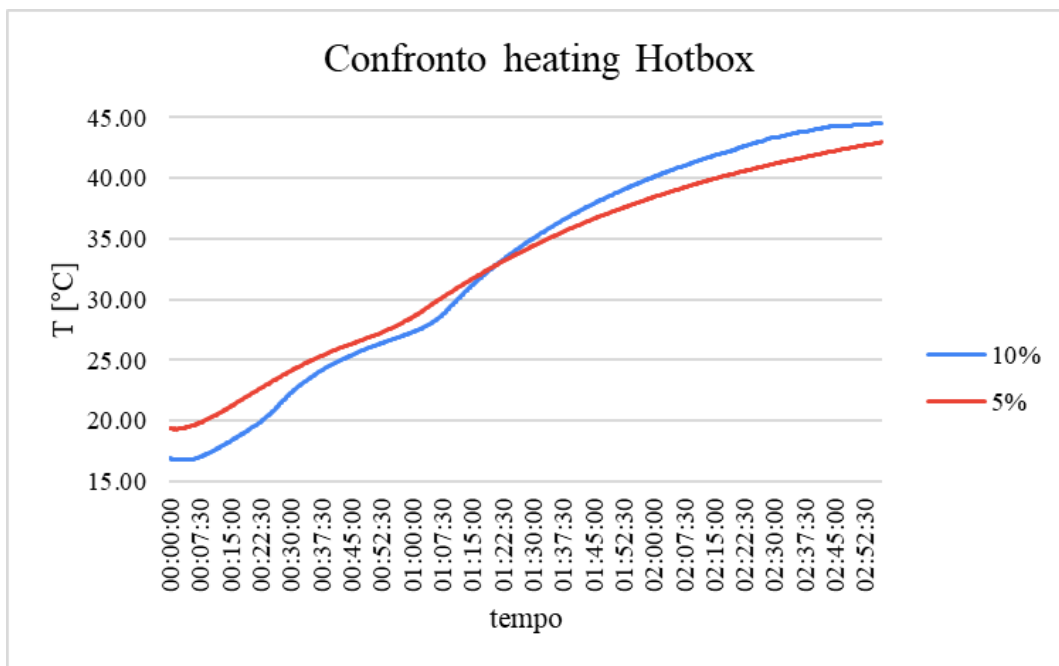


Figura 4.18 – Confronto della fase di riscaldamento del test Hotbox per i campioni NRG-Wood con rivestimento 5% e 10% MPCM

Analizzando la fase iniziale di riscaldamento, si osserva come la temperatura nella camera calda raggiunga rapidamente un valore di regime di circa 45-50°C per entrambe le configurazioni, a testimonianza della riproducibilità delle condizioni al contorno imposte dall'apparato sperimentale. La risposta termica della camera passiva e, soprattutto, del campione, risulta invece marcatamente diversa tra le due formulazioni, evidenziando l'effetto del diverso contenuto di PCM microincapsulato.

Per la miscela NRG-Wood 5% MPCM (Figura 4.16), la temperatura al centro del provino mostra un incremento iniziale relativamente rapido, raggiungendo i 30°C dopo circa 101 minuti. Si nota un primo cambio di pendenza della curva nell'intervallo tra 24°C e 28°C, attribuibile all'assorbimento di calore latente da parte del PCM. La temperatura sulla faccia esposta alla camera passiva raggiunge un valore massimo di circa 40.5°C al termine della fase di riscaldamento.

La formulazione NRG-Wood 10% MPCM (Figura 4.17) presenta un comportamento termico significativamente differente. L'incremento della temperatura al centro del provino è inizialmente più rapido, raggiungendo i 30°C in circa 75 minuti. L'effetto del cambiamento di fase è comunque evidente, con un plateau termico più pronunciato

nell'intervallo 26-32°C. La temperatura della faccia del provino esposta alla camera passiva risulta superiore a quella della miscela al 5%, attestandosi intorno a 43.6°C.

4.2.3.2 Fase di raffreddamento

Al termine della fase di riscaldamento, dopo aver raggiunto una condizione di quasi-stazionarietà, la camera calda viene disattivata e viene attivata la camera fredda (cella di Peltier), invertendo il gradiente termico. Le Figure 4.19 e 4.20 illustrano l'evoluzione delle temperature durante questa seconda fase per le due miscele in esame.

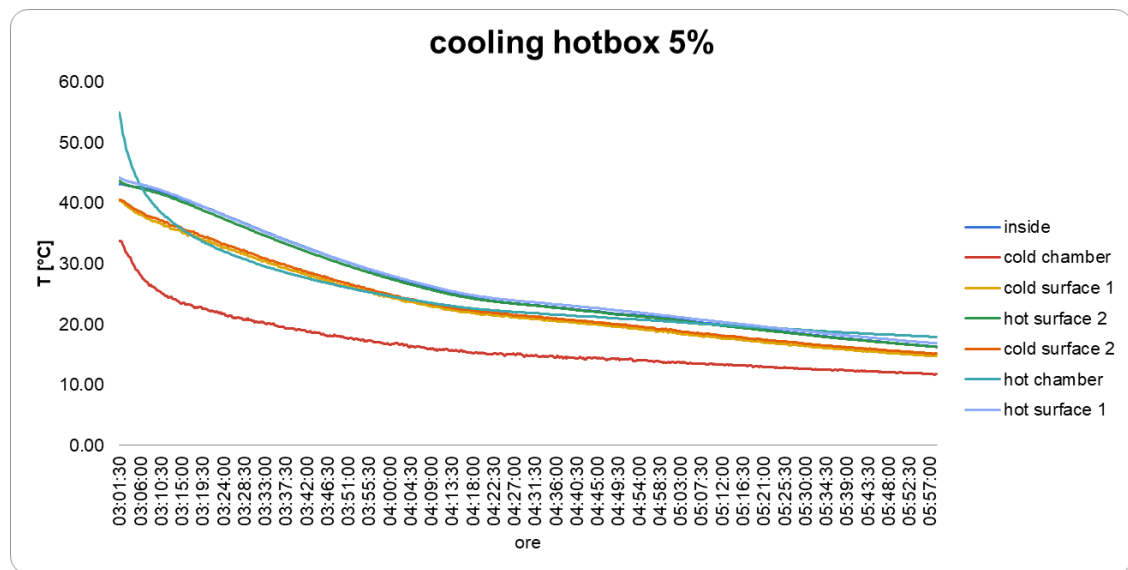


Figura 4.19 – Fase di raffreddamento nel test Hotbox per il campione NRG-Wood con rivestimento 5% MPCM

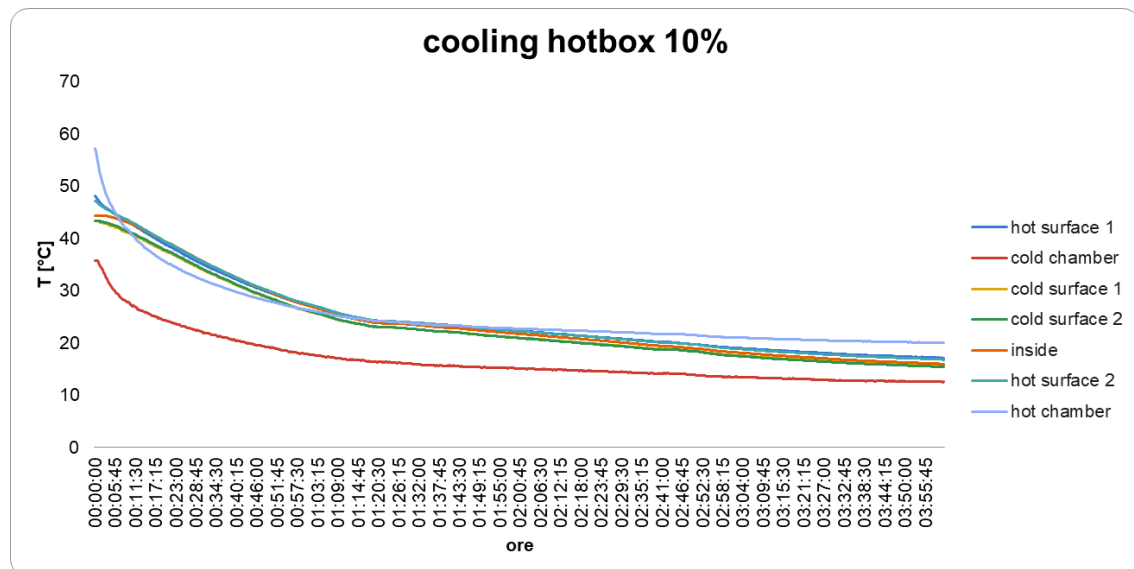


Figura 4.20 – Fase di raffreddamento nel test Hotbox per il campione NRG-Wood con rivestimento 10% MPCM

Analogamente alla fase di riscaldamento, la temperatura nella camera fredda attiva si stabilizza rapidamente a un valore di regime di circa 12-15°C. L'attenzione si concentra sulla velocità di raffreddamento del provino e sulla temperatura della faccia un tempo esposta alla camera calda, che ora si trova a cedere calore verso l'ambiente freddo.

Per la miscela al 5% di MPCM (Figura 4.19), la temperatura al centro del provino diminuisce con una pendenza iniziale relativamente elevata. Si osserva una leggera riduzione della velocità di raffreddamento nell'intervallo 28-22°C, corrispondente al rilascio del calore latente durante la solidificazione del PCM. La temperatura interna scende a 21.1°C dopo 120 minuti dall'inizio della fase.

La formulazione al 10% di MPCM (Figura 4.20) mostra una capacità di ritenzione del calore nettamente superiore. La curva di raffreddamento è molto più dolce, con un plateau termico esteso e ben definito nell'intervallo di temperatura 28-21°C, dovuto al rilascio prolungato del calore latente accumulato dalla maggiore quantità di PCM. La temperatura al centro del provino si mantiene superiore a quella della miscela al 5% per tutta la durata della fase di raffreddamento, raggiungendo i 21.8°C dopo 120 minuti. Il tempo necessario per attraversare l'intervallo di transizione di fase è significativamente più lungo (81.5 minuti per passare da 30°C a 20°C, contro i 67.5 minuti della miscela al 5%), dimostrando una maggiore inerzia termica.

Questo comportamento è di fondamentale importanza per le applicazioni in edilizia. La capacità di rilasciare lentamente il calore accumulato durante le ore più calde della giornata consente di mantenere una temperatura interna più stabile e confortevole anche durante la notte, riducendo i picchi di domanda energetica per il riscaldamento e migliorando l'efficienza complessiva del sistema edificio.

4.2.3.3 Analisi dei risultati

L'analisi comparativa dei risultati delle prove Hotbox, sintetizzata in Tabella 4.8, conferma e rafforza le evidenze emerse dalle prove DKK, fornendo una valutazione quantitativa dell'effetto del doppio strato di PCM in una configurazione che simula più fedelmente una parete reale.

Tabella 4.8: Parametri caratteristici estratti dalle prove Hotbox per le miscele NRG-Wood 5% MPCM e 10% MPCM.

Parametro	NRG-Wood 5% MPCM	NRG-Wood 10% MPCM
Fase di riscaldamento		
Temperatura massima faccia fredda [°C]	40.49	43.58
Tempo per raggiungere 30°C al centro [min]	101.5	75.5
Ritardo del picco termico al centro (30°C) [min]	98.75	67.75
Pendenza media curva risc. nell'intervallo di fusione [°C/min]	0.098	0.126
Fase di raffreddamento		
Temperatura al centro dopo 120 min [°C]	21.07	21.77
Tempo per passare da 30°C a 20°C al centro [min]	67.5	81.5
Ritardo termico al centro (30-20°C) [min]	58.75	80.25
Pendenza media curva raffr. (30-20°C) [°C/min]	-0.148	-0.123

I dati raccolti dimostrano chiaramente che l'incremento del contenuto di PCM microincapsulato dal 5% al 10% nel rivestimento degli aggregati NRG-Wood porta a un miglioramento sostanziale delle prestazioni termiche del composito cementizio nella fase di raffreddamento. In particolare, si evidenzia:

- Una maggiore attenuazione del flusso termico in raffreddamento: la formulazione al 10% di MPCM è in grado di mantenere il nucleo del provino a una temperatura più alta durante la fase di raffreddamento (21.8°C contro 21.1°C dopo 120 minuti), dimostrando una superiore capacità di rilasciare calore accumulato e di opporsi al raffreddamento dell'ambiente interno. La maggiore temperatura della faccia fredda in riscaldamento per la miscela al 10% (43.6°C vs 40.5°C) è un effetto della più rapida conduzione termica iniziale, ma è ampiamente compensata dalle prestazioni in raffreddamento.
- Un aumento del ritardo termico in raffreddamento: il tempo necessario per attraversare l'intervallo critico di temperatura (30-20°C) è significativamente maggiore per la miscela al 10% di MPCM (81.5 minuti contro 67.5 minuti). Questo ritardo è fondamentale per spostare i carichi termici al di fuori delle ore di picco e mantenere il comfort abitativo più a lungo

- Un prolungato rilascio di calore: la minore pendenza media della curva di raffreddamento per la formulazione al 10% ($-0.123\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ contro $-0.148\text{ }^{\circ}\text{C/min}$) indica un rilascio di calore latente più lento e graduale. La maggiore quantità di PCM nella formulazione al 10% agisce come un serbatoio termico maggiore, assorbendo più energia durante il riscaldamento e, di conseguenza, rilasciandola più lentamente nella fase di raffreddamento.

In conclusione, le prove Hotbox convalidano l'efficacia della strategia progettuale adottata e i risultati ottenuti con i test DKK. La combinazione di un aggregato ligneo impregnato con bio-PCM e di un rivestimento funzionalizzato con PCM microincapsulato crea un composito cementizio con una capacità di accumulo termico per calore latente notevolmente migliorata. I risultati mostrano una chiara correlazione tra la quantità di MPCM nel rivestimento e le prestazioni termiche, in particolare nella fase di raffreddamento, indicando la formulazione al 10% come la soluzione più performante tra quelle testate per applicazioni in cui si richiedano elevate inerzia e capacità di attenuazione termica.

Capitolo 5

Conclusioni

La presente tesi si è concentrata sulla caratterizzazione sperimentale di compositi cementizi innovativi per l'edilizia sostenibile, capaci di integrare elevate prestazioni di accumulo termico con un ridotto impatto ambientale. Il lavoro si è focalizzato sulla realizzazione di aggregati energetici NRG-Wood, ottenuti da legno di pino riciclato e funzionalizzati con un duplice livello di materiali a cambiamento di fase (PCM): un bio-PCM (CrodaTherm 24W), impregnato direttamente nella matrice lignea, e un rivestimento esterno contenente PCM microincapsulato (MPCM Follmann FOLCO SMARTCAPS IC1636) disperso in una matrice poliuretanica. L'obiettivo era valutare l'effetto di questa strategia multiscala e l'influenza della concentrazione di MPCM (5% e 10% in peso rispetto al poliuretano) sulle proprietà meccaniche e termiche dei compositi finali.

5.1 Proprietà meccaniche

L'incorporazione di aggregati NRG-Wood rivestiti determina una riduzione della resistenza a flessione rispetto alla malta tradizionale OPC, un fenomeno ampiamente atteso in letteratura per compositi contenenti aggregati leggeri e di origine biologica. La riduzione osservata è compresa tra il 32% e il 37%, in linea con quanto riportato da studi precedenti su materiali simili.

Il confronto tra le due formulazioni oggetto di studio e il riferimento costituito dalla miscela con aggregati solo impregnati (NRG-Wood mortar, 3.72 MPa) ha permesso di isolare il contributo del rivestimento funzionalizzato. Emerge che la miscela con il 5% di MPCM presenta una resistenza a flessione (3.11 MPa) significativamente inferiore (-16,4%) rispetto al riferimento, suggerendo che il rivestimento polimerico, pur essendo funzionale all'aggiunta di ulteriore PCM, introduce una fase meno resistente che compromette le proprietà meccaniche in misura rilevante.

La miscela con il 10% di MPCM mostra, al contrario, una resistenza di 3.34 MPa, inferiore del -10,2% rispetto al riferimento, ma superiore del +7,4% rispetto alla formulazione al 5%. Pur rimanendo al di sotto dei valori del riferimento, si osserva un chiaro recupero delle prestazioni all'aumentare della concentrazione di MPCM, suggerendo che a concentrazioni più elevate il rivestimento possa esplicare un effetto di rinforzo parziale, probabilmente grazie a una migliore distribuzione delle microcapsule, a una maggiore rugosità superficiale che favorisce l'ancoraggio meccanico con la matrice cementizia, o a un effetto di rinforzo delle stesse microcapsule quando presenti in concentrazione sufficiente.

L'analisi delle curve forza-spostamento rivela un aspetto di grande interesse: tutte le miscele contenenti aggregati lignei (sia impregnati che rivestiti) esibiscono un comportamento meccanico radicalmente diverso dalla malta OPC. Mentre quest'ultima presenta una rottura fragile con crollo improvviso della capacità portante dopo il picco, i compositi con NRG-Wood mostrano una spiccata duttilità, con una fase di softening post-picco estesa e una capacità di deformazione fino a dieci volte superiore. La tenacità, misurata dall'area sottesa alla curva forza-spostamento, aumenta di oltre un ordine di grandezza, passando da circa 280 N·mm per l'OPC a valori compresi tra 3250 e 3450 N·mm per le miscele con aggregati lignei. Questo comportamento è attribuibile ai meccanismi di bridging (cucitura) delle fessure operati dagli aggregati fibrosi e, nel caso delle miscele rivestite, anche dal film polimerico, che conferiscono al materiale una capacità di assorbimento energetico particolarmente preziosa in applicazioni soggette a carichi dinamici o in zona sismica.

In sintesi, dal punto di vista meccanico, la formulazione al 10% di MPCM si configura come la soluzione ottimale tra quelle studiate, in quanto, pur mostrando una resistenza a flessione inferiore rispetto alla sola impregnazione (-10,2%), presenta una tenacità e una duttilità superiori, con un incremento della capacità di deformazione a rottura del +5,4% e della tenacità del +3,0% rispetto al riferimento. Questo bilanciamento tra resistenza e duttilità rende la formulazione al 10% particolarmente promettente per applicazioni in cui la capacità di assorbimento energetico e la resistenza alla propagazione delle fessure sono requisiti prioritari, come nel caso di elementi strutturali secondari o componenti di facciata soggetti a sollecitazioni termiche e meccaniche cicliche.

5.2 Proprietà termiche

Le prove di caratterizzazione termica (calorimetria dinamica sferica DKK e prova Hotbox) hanno dimostrato l'efficacia della strategia a doppio strato di PCM e l'influenza positiva dell'aumento del contenuto di MPCM.

Dall'analisi dei cicli termici emerge che entrambe le formulazioni con aggregati NRG-Wood rivestiti mostrano una capacità di accumulo termico superiore rispetto alla malta tradizionale e alla miscela con sola impregnazione, confermando il contributo aggiuntivo del rivestimento funzionalizzato.

La miscela NRG-Wood 10% MPCM presenta le prestazioni termiche più elevate. In particolare, in fase di raffreddamento, si osserva un tempo per passare da 30°C a 20°C al centro del provino significativamente superiore a quello della miscela al 5%, nonché una pendenza media della curva di raffreddamento inferiore (in valore assoluto) a quella della miscela al 5%, indicando quindi un rilascio di calore più lento e graduale.

Questi dati dimostrano che la maggiore quantità di PCM microincapsulato nella formulazione al 10% agisce come un serbatoio termico di capacità superiore, assorbendo più energia durante la fase di riscaldamento (grazie a un intervallo di fusione più ampio e spostato verso temperature più elevate) e, di conseguenza, rilasciandola più lentamente durante il raffreddamento. Questo comportamento è fondamentale per le applicazioni in edilizia, in quanto si traduce in una maggiore inerzia termica dell'involucro, nella capacità di smorzare le escursioni termiche giornaliere e di ritardare i picchi di carico termico, contribuendo al miglioramento del comfort abitativo e alla riduzione dei consumi energetici per la climatizzazione.

5.3 Conclusioni finali

In conclusione, il presente lavoro di tesi ha raggiunto gli obiettivi prefissati, dimostrando la fattibilità tecnica di compositi cementizi sostenibili che integrano aggregati lignei riciclati e un duplice livello di materiale a cambiamento di fase (PCM). I risultati sperimentali confermano che la strategia di impregnazione del legno con bio-PCM (CrodaTherm 24W) e successivo rivestimento con una miscela funzionalizzata a base di adesivo poliuretanico, diluente e PCM microincapsulato (Rubitherm RT24) è efficace e, pur determinando una riduzione delle resistenze meccaniche rispetto alla sola

impregnazione (compresa tra il -10,2% per la formulazione al 10% e il -16,4% per quella al 5%), non compromette in modo inaccettabile le proprietà meccaniche, specialmente se si considera il drammatico incremento di duttilità e tenacità (oltre un ordine di grandezza rispetto all'OPC) che caratterizza tutti i compositi con aggregati lignei.

L'aggiunta del rivestimento funzionalizzato introduce un secondo livello di accumulo termico per calore latente, che si somma a quello dell'impregnazione, amplificando significativamente l'inerzia termica del composito. All'aumentare del contenuto di MPCM, aumentano il ritardo termico (da 58 minuti per la formulazione al 5% a 72 minuti per quella al 10%), la capacità di rilasciare calore in modo prolungato e l'attenuazione delle fluttuazioni termiche (temperatura massima al centro del campione di 29,5°C per la formulazione al 5% e 27,8°C per quella al 10%, contro i 32,0°C dell'OPC). La formulazione NRG-Wood 10% MPCM rappresenta la soluzione più performante tra quelle testate, offrendo il miglior compromesso tra proprietà meccaniche e capacità di accumulo termico: pur con una resistenza a flessione inferiore del -10,2% rispetto alla sola impregnazione, essa garantisce un ritardo termico superiore del +71% rispetto all'OPC e una tenacità aumentata di oltre un ordine di grandezza.

Questi materiali si propongono come una valida soluzione per la riqualificazione energetica del patrimonio edilizio esistente, in particolare per interventi su involucri opachi (cappotti interni o esterni, contropareti, massetti), contribuendo agli obiettivi di decarbonizzazione del settore, di riduzione della povertà energetica e di promozione dell'economia circolare attraverso il recupero di scarti lignei. La doppia funzionalizzazione termica, combinata con l'uso di materiali di scarto e di PCM di origine biologica, rappresenta un passo significativo verso lo sviluppo di soluzioni costruttive a basso impatto ambientale, capaci di coniugare sostenibilità, efficienza energetica e prestazioni meccaniche adeguate per applicazioni non strutturali in edilizia.

5.4 Sviluppi futuri

I risultati incoraggianti ottenuti in questa campagna sperimentale, sebbene circoscritti a una fase di laboratorio, aprono la strada a numerosi e articolati approfondimenti, che potrebbero condurre a una comprensione più completa del comportamento di questi materiali e alla loro effettiva implementazione in ambito applicativo.

Un primo passo potrebbe riguardare l'ottimizzazione della formulazione dei compositi. Dal momento che è stata riscontrata una correlazione positiva tra contenuto di MPCM e prestazioni termiche, sarebbe opportuno esplorare l'intero spettro delle concentrazioni, testando valori intermedi (ad esempio, 7.5% o 12.5%) o anche maggiori, per identificare la concentrazione per cui si massimizza il beneficio termico senza penalizzare eccessivamente le proprietà meccaniche e introdurre eventuali criticità, come una lavorabilità eccessivamente ridotta o un aumento della viscosità dell'impasto. Parallelamente, si potrebbe variare il rapporto tra il bio-PCM impregnato e il MPCM del rivestimento, per comprendere se esista una sinergia ottimale tra i due livelli di accumulo e se la loro interazione possa essere ulteriormente migliorata, ad esempio attraverso l'uso di agenti di accoppiamento o trattamenti superficiali degli aggregati che favoriscano l'adesione e la continuità termica tra le fasi.

Un aspetto cruciale per qualsiasi nuovo materiale da costruzione è la sua durabilità nel tempo. Studi futuri dovrebbero pertanto concentrarsi sulla valutazione del comportamento dei compositi a lungo termine e dopo un numero elevato di cicli termici, simulando l'invecchiamento accelerato. Sarebbe necessario verificare la stabilità delle prestazioni termiche e meccaniche, l'assenza di fenomeni di leakage del PCM (anche dopo migliaia di cicli di fusione e solidificazione), e l'integrità del rivestimento funzionalizzato e della sua adesione alla matrice cementizia. Particolare attenzione andrebbe posta anche alla resistenza ai cicli di gelo-disgelo e all'esposizione a condizioni ambientali severe (umidità, radiazione UV), per garantire l'affidabilità del materiale in scenari reali.

Dal punto di vista della caratterizzazione termica, sarebbe auspicabile un ulteriore approfondimento mediante prove su scala maggiore. Questo consentirebbe di validare i risultati ottenuti e di fornire indicazioni progettuali quantitative per l'impiego di questi materiali in interventi di riqualificazione energetica. Inoltre, l'accoppiamento delle prove sperimentali con simulazioni numeriche, mediante modelli agli elementi finiti in grado di descrivere il comportamento termico dei compositi, permetterebbe di estendere i risultati a diverse condizioni al contorno e di ottimizzare la progettazione di componenti edilizi complessi.

Un passo fondamentale verso una valutazione della sostenibilità di questi materiali è rappresentato dall'analisi del ciclo di vita. Uno studio completo di Life Cycle Assessment (LCA) potrebbe quantificare i benefici ambientali complessivi derivanti dall'uso di aggregati riciclati e PCM di origine biologica, considerando l'intero ciclo dalla produzione (con il recupero di scarti legnosi) alla fine vita, e bilanciando l'impatto ambientale della produzione dei PCM con il risparmio energetico conseguibile in fase d'uso grazie alla maggiore inerzia termica dell'involucro edilizio.

Infine, per la validazione definitiva del materiale è imprescindibile la sua sperimentazione su scala reale. La realizzazione di prototipi di pannelli o moduli costruttivi in dimensioni reali, e il loro successivo monitoraggio in celle climatiche o, meglio ancora, in edifici dimostrativi, permetterebbe di valutarne le prestazioni termiche in condizioni reali di esercizio per un periodo prolungato. Questo tipo di sperimentazione, che tenga conto dell'effettiva esposizione agli agenti atmosferici e delle reali modalità di posa in opera, fornirebbe la prova definitiva dell'efficacia di questi compositi e ne accelererebbe il trasferimento verso il mercato delle costruzioni.

In sintesi, il percorso tracciato da questa tesi e da tutti gli studi in questo ambito apre a un ventaglio di possibilità di ricerca che spaziano dalla scienza dei materiali alla fisica tecnica, dall'ingegneria civile alla salvaguardia ambientale. Lo sviluppo di questi materiali sostenibili e ad alte prestazioni rappresenta una sfida promettente, che potrà contribuire in modo significativo alla transizione verso un'edilizia più resiliente, efficiente e attenta al benessere delle persone e dell'ambiente.

Riferimenti bibliografici

- [1] IEA (International Energy Agency), "World Energy Outlook 2022", Paris, 2022.
- [2] IPCC, "Climate Change 2022: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change", Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, 2022.
- [3] IEA (International Energy Agency), "World Energy Outlook 2025", Paris, 2025.
- [4] Wei, X., Shi, X., Li, Y., Ma, H., Ban, S., Liu, X., Liu, H., & Yang, C., "Analysis of the European energy crisis and its implications for the development of strategic energy storage in China," *Journal of Energy Storage*, vol. 82, p. 110522, 2024.
- [5] European Commission, "Commission Recommendation (EU) 2020/1563 on energy poverty", *Official Journal of the European Union*, 2020.
- [6] IEA, IRENA, UNSD, World Bank, WHO, "Tracking SDG 7: The Energy Progress Report", World Bank, Washington DC, 2023.
- [7] Thomson, H., Snell, C., & Bouzarovski, S., "Health, Well-Being and Energy Poverty in Europe: A Comparative Study of 32 European Countries", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 14, n. 6, p. 584, 2017.
- [8] United Nations, "Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development (A/RES/70/1)". General Assembly of the United Nations, 2015.
- [9] European Commission, "The European Green Deal", COM(2019) 640 final, Brussels, 2019.
- [10] EPOV (EU Energy Poverty Observatory), "Indicators & Data", 2019.
- [11] Faiella, I., & Lavecchia, L., "La povertà energetica in Italia", *Questioni di Economia e Finanza (Occasional Papers)*, Banca d'Italia, n. 444, 2018.
- [12] Devon County Council, "The Devon Retrofit Guide", 2024.
- [13] Carfora, A., & Scandurra, G., "Boosting green energy transition to tackle energy poverty in Europe," *Energy Research & Social Science*, vol. 110, p. 103451, 2024.
- [14] Ürge-Vorsatz, D., & Tirado Herrero, S., "Building synergies between climate change mitigation and energy poverty alleviation", *Energy Policy*, vol. 49, pp. 83-90, 2012.

- [15] Dincer, I., & Rosen, M. A., "Thermal Energy Storage: Systems and Applications", 2nd ed., John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2011.
- [16] Parameshwaran, R., Kalaiselvam, S., Harikrishnan, S., & Elayaperumal, A., "Sustainable thermal energy storage technologies for buildings: a review," Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 16, no. 5, pp. 2394-2433, 2012.
- [17] European Parliament and Council, "Directive (EU) 2024/1275 of the European Parliament and of the Council of 24 April 2024 on the energy performance of buildings". Official Journal of the European Union, 2024.
- [18] Zhang, S., Li, Y., & Yan, Y., "Hybrid sensible-latent heat thermal energy storage using natural stones to enhance heat transfer: Energy, exergy, and economic analysis," Energy, vol. 286, p. 129530, 2024.
- [19] Arteconi, A., Hewitt, N. J., & Polonara, F., "Domestic demand-side management (DSM): The role of heat pumps and thermal energy storage (TES) systems", Applied Thermal Engineering, vol. 51, n. 1-2, pp. 155-165, 2013.
- [20] ENEA, CTI, "VI Rapporto Annuale sulla certificazione energetica degli edifici", 2025.
- [21] "Edilizia: certificazione energetica 2024, cresce la qualità degli edifici in Italia", la Repubblica, 23 ottobre 2025.
- [22] L. Forni, F. Fortuna, E. Giarda, F. Giovanardi, D. Panarello, "The 'Green buildings' directive: A quantification of its costs and benefits in two Italian regions", Journal of Housing Economics, vol. 68, 102057, 2025.
- [23] A. Roncone, F. Baltrocchi, L. Maggi, M. Carnevale, B. S. Ramadan, E. C. Rada, "Circular pathways in construction: environmental life cycle assessment of bio-based fiber-reinforced building component", Frontiers in Sustainability, vol. 5, 1716779, 2026.
- [24] S. Riffi, F. Schmidt, E. Ghorbel, F. Cuccagna, M. Di Feo, "Towards Sustainable Construction: A Comprehensive Review of Earth Materials and Bio-Fiber Composites for Low-Carbon Building Materials Design", ICBBM 2025, International Conference on Bio-Based Building Materials, pp. 599-617, 2025.
- [25] European Commission, "Concrete Innovation for Recycled Content and Low Environmental impact (CIRCLE)", CORDIS Horizon Project No 101235813, 2025.

- [26] J. Budajová, I. Demjan, K. Harčárová, E. Krídlová Burdová, A. Pěkala, S. Vilčeková, T. Kvackaj, "Sustainability building materials and circularity score of residential buildings", *Acta Metallurgica Slovaca*, vol. 31, no. 1, pp. 27-32, 2025.
- [27] Kabirifar, K., Mojtahedi, M., Wang, C., & Tam, V. W., "Construction and demolition waste management contributing factors coupled with reduce, reuse, and recycle strategies for effective waste management: A review," *Journal of Cleaner Production*, vol. 263, p. 121265, 2020.
- [28] Zhang, C., Hu, M., Di Maio, F., Sprecher, B., Yang, X., & Tukker, A., "An overview of the waste hierarchy framework for analyzing the circularity in construction and demolition waste management in Europe," *Science of the Total Environment*, vol. 803, p. 149892, 2022.
- [29] U.S. Environmental Protection Agency, "Characterization of Building-related Construction and Demolition Debris in the United States," EPA530-R-98-010, 1998.
- [30] Rao, A., Jha, K. N., & Misra, S., "Use of aggregates from recycled construction and demolition waste in concrete", *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 50, n. 1, pp. 71-81, 2007.
- [31] Gálvez-Martos, J.-L., Styles, D., Schoenberger, H., & Zeschmar-Lahl, B., "Construction and demolition waste best management practice in Europe," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 136, pp. 166-178, 2018.
- [32] Stevulova, N., Vaclavik, V., Hospodarova, V., & Dvorsky, T., "Recycled Cellulose Fiber Reinforced Plaster", *Materials*, vol. 14, n. 11, p. 2986, 2021.
- [33] Zalba, B., Marín, J. M., Cabeza, L. F., & Mehling, H., "Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications", *Applied Thermal Engineering*, vol. 23, n. 3, pp. 251-283, 2003.
- [34] Soares, N., Costa, J. J., Gaspar, A. R., & Santos, P., "Review of passive PCM latent heat thermal energy storage systems towards buildings' energy efficiency", *Energy and Buildings*, vol. 59, pp. 82-103, 2013.
- [35] Javadi, F., Metselaar, H., & Ganesan, P., "Performance improvement of solar thermal systems integrated with phase change materials (PCM), a review," *Solar Energy*, vol. 206, pp. 330-352, 2020.

- [36] Magendran, S. S., Khan, F. S. A., Mubarak, N., Vaka, M., Walvekar, R., Khalid, M., Abdullah, E., Nizamuddin, S., & Karri, R. R., "Synthesis of organic phase change materials (PCM) for energy storage applications: A review," *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 20, p. 100399, 2019.
- [37] Fabiani, C., Pisello, A. L., D'Alessandro, A., Ubertini, F., Cabeza, L. F., & Cotana, F., "Bio-based phase change materials for building applications: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 153, p. 111781, 2022.
- [38] Can, A., Lee, S. H., Antov, P., & Abd Ghani, M. A., "Phase-change-material-impregnated wood for potential energy-saving building materials," *Forests*, vol. 14, no. 3, p. 514, 2023.
- [39] Hartig, J. U., Hilkert, F., Wehsener, J., & Haller, P., "Impregnation of wood with a paraffinic phase change material for increasing heat capacity," *Wood Material Science & Engineering*, vol. 18, no. 1, pp. 19-28, 2023.
- [40] Wadee, A., Walker, P., McCullen, N., & Ferrandiz-Mas, V., "Lightweight aggregates as carriers for phase change materials," *Construction and Building Materials*, vol. 360, p. 129390, 2022.
- [41] Kheradmand, M., Castro-Gomes, J., Azenha, M., Silva, P. D., de Aguiar, J. L., & Zoorob, S. E., "Assessing the feasibility of impregnating phase change materials in lightweight aggregate for development of thermal energy storage systems," *Construction and Building Materials*, vol. 89, pp. 48-59, 2015.
- [42] Mankel, C., Caggiano, A., & Koenders, E., "Thermal energy storage characterization of cementitious composites made with recycled brick aggregates containing PCM," *Energy and Buildings*, vol. 202, p. 109395, 2019.
- [43] Christen, H., Cho, S., van Zijl, G., & de Villiers, W., "Phase change material infused recycled brick aggregate in 3D printed concrete," *Heliyon*, vol. 8, no. 11, 2022.
- [44] Rubino, C., Liuzzi, S., Martellotta, F., Stefanizzi, P., & Straziota, P., "Nonwoven textile waste added with PCM for building applications," *Applied Sciences*, vol. 11, no. 3, p. 1262, 2021.
- [45] Guimarães, T. C., Gomes, O. d. F. M., de Araújo, O. M. O., Lopes, R. T., da Gloria, M. h. Y. R., Toledo Filho, R. D., Koenders, E., Caggiano, A., Mankel, C., Nazari Sam, M., et al., "PCM-impregnated textile-reinforced cementitious composite for thermal energy storage," *Textiles*, vol. 3, no. 1, pp. 98-114, 2023.

- [46] Ahn, Y.-H., DeWitt, S. J., McGuire, S., & Lively, R. P., "Incorporation of phase change materials into fibers for sustainable thermal energy storage," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 60, no. 8, pp. 3374-3384, 2021.
- [47] Alzoubi, H. H., Albiss, B. A., et al., "Performance of cementitious composites with nano PCM and cellulose nano fibers," *Construction and Building Materials*, vol. 236, p. 117483, 2020.
- [48] Fabrício, F., & Rocha, F. S., "Bamboo-PCM: The use of *Phyllostachys aurea* culms as a receptacle for thermal storage through phase change material impregnation," *Journal of Building Engineering*, vol. 45, p. 103487, 2022.
- [49] Can, A., Lee, S. H., Antov, P., & Abd Ghani, M. A., "Phase-change-material-impregnated wood for potential energy-saving building materials," *Forests*, vol. 14, no. 3, p. 514, 2023.
- [50] Hartig, J. U., Hilkert, F., Wehsener, J., & Haller, P., "Impregnation of wood with a paraffinic phase change material for increasing heat capacity," *Wood Material Science & Engineering*, vol. 18, no. 1, pp. 19-28, 2023.
- [51] N. H. S. Tay, M. Liu, M. Belusko, and F. Bruno, "Review on transportable phase change material in thermal energy storage systems," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 75, pp. 264-277, 2017.
- [52] IEA, "World Energy Outlook 2022", International Energy Agency, Paris, 2022.
- [53] I. Sarbu and C. Sebarchievici, "A comprehensive review of thermal energy storage," *Sustainability*, vol. 10, no. 1, p. 191, 2018.
- [54] European Environment Agency (EEA), "Transitioning to a circular economy and its contribution to climate change mitigation – Briefing on buildings", 2023.
- [55] United Nations Environment Programme, "2021 Global Status Report for Buildings and Construction", 2021.
- [56] S. Zhang, Y. Li, and Y. Yan, "Hybrid sensible-latent heat thermal energy storage using natural stones to enhance heat transfer: Energy, exergy, and economic analysis," *Energy*, vol. 286, p. 129530, 2024.
- [57] C. N. Elias and V. N. Stathopoulos, "A comprehensive review of recent advances in materials aspects of phase change materials in thermal energy storage," *Energy Procedia*, vol. 161, pp. 385-394, 2019.

- [58] A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, and D. Buddhi, "Review on thermal energy storage with phase change materials and applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, no. 2, pp. 318-345, 2009.
- [59] Wang, Kai & Qin, Zhen & Ji, Chenzhen & Tong, Wei, "Thermal Energy Storage for Solar Energy Utilization: Fundamentals and Applications", 2020.
- [60] Md. Parvez Islam, Tetsuo Morimoto, "Advances in low to medium temperature non-concentrating solar thermal technology", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 82, Part 3, 2018.
- [61] S.M. Hasnain, "Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part I: heat storage materials and techniques", *Energy Conversion and Management*, Volume 39, Issue 11, 1998.
- [62] A. Bouraba et al., "Liquid-sensible heat storage units for short-term low-temperature applications: configurations and thermal analysis," *DOAJ (Directory of Open Access Journals)*, 2025.
- [63] S. Doppiu, "Solid-state phase transitions materials for compact, low-cost thermal energy storage at high-temperature," *CIC energiGUNE Blog*, Mar. 2021.
- [64] R. Panneer Selvam et al., "Development and Performance Evaluation of High Temperature Concrete for Thermal Energy Storage for Solar Power Generation," *Chinese Academy of Sciences Institutional Repository*, 2013.
- [65] D. Laing, C. Bahl, T. Bauer, D. Lehmann, and W. D. Steinmann, "Thermal energy storage for direct steam generation," *Solar Energy*, vol. 85, no. 4, pp. 627-633, 2011.
- [66] A. Miliozzi, D. Nicolini, G. Napoli, G. Giorgi, R. Liberatore, "Experimental Evaluation of a Combined Sensible and Latent Heat Thermal Energy Storage System". *Energies* 2025, 18, 5808.
- [67] Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR), "High-temperature sensible thermal energy storage (STES) - Thermo-economic assessment for various designs, storage materials and heat transfer fluids," Poster presented at 54th Kraftwerkstechnisches Kolloquium, Dresden, Germany, Oct. 2022.
- [68] Abedin, Ali H., and Marc A. Rosen. "A critical review of thermochemical energy storage systems." *The open renewable energy journal* 4.1, 2011.

- [69] J. Wang et al., "Solid-gas thermochemical energy storage materials for renewable energy integration in power grids," *Journal of Energy Storage*, vol. 95, 112345, 2025.
- [70] Kiyabu, Steven, et al. "Materials for thermochemical energy storage and conversion: attributes for low-temperature applications." *Materials Horizons*, 2026.
- [71] A. Szydełko, J. Hercog, and M. Tkaczyk, "Thermochemical Energy Storage Based on Salt Hydrates: A Comprehensive Review," *Energies*, vol. 18, no. 10, p. 2643, May 2025.
- [72] Spietz, T.; Fryza, R.; Lasek, J.; Zuwała, J. Thermochemical Energy Storage Based on Salt Hydrates: A Comprehensive Review. *Energies* 2025, 18, 2643.
- [73] M. Schmidt, V. Sourmelis, V. Köhl, and M. Linder, "Zero emission heating with calcium oxide and water: development and demonstration of first pilot scale thermochemical heating system for buildings," *Frontiers in Energy Research*, vol. 13, 1617554, 2025.
- [74] K. Wang, T. Yan, R.K. Li, and W.G. Pan, "A review for $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ thermochemical energy storage systems," *Journal of Energy Storage*, vol. 50, p. 104612, Jun. 2022
- [75] Y.N. Zhang and R.Z. Wang, "Sorption thermal energy storage: Concept, process, applications and perspectives," *Energy Storage Materials*, vol. 27, pp. 352-369, May 2020
- [76] Y.N. Zhang and R.Z. Wang, "Key technology and application analysis of zeolite adsorption for energy storage and heat-mass transfer process: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 144, p. 110954, Jul. 2021
- [77] K. Sztekler, E. Radomska, and L. Mika, "Experimental Study of the Discharging Process of Sorption Heat Storage Units Filled with 13X Zeolite," *Materials*, vol. 18, no. 23, p. 5327, Nov. 2025.
- [78] M. A. Abdelkareem, A. Qaisar, E. T. Sayed, N. Shehata, J. B. M. Parambath, A. H. Alami, and A. G. Olabi, "Recent advances on metal-organic frameworks (MOFs) and their applications in energy conversion devices: technical review," *Energy*, vol. 299, art. no. 131127, Jul. 2024
- [79] Wei, Wenjing, et al. "A two-stage sorption strategy to improve heat storage performance of salt/porous matrix composites." *Solar Energy* 282 (2024): 112938.

- [80] K. Keniar, S. Garimella, A. Rattner, and G. Kini, "Conceptualization and analysis of a novel combined sorption and phase-change material thermal storage system," *Journal of Energy Storage*, vol. 32, art. no. 101745, Dec. 2020
- [81] S. Kraemer, "A solar sulphur cycle to make unlimited thermal energy storage," *SolarPACES*, Feb. 2024.
- [82] M. Fullana Puig, V. Palomba, A. Salem, R. Mondragón, A. G. Fernandez, A. Solé, L. Calabrese, C. Obrecht, L. Hernández, A. Frazzica, and L. F. Cabeza, "Sorption materials characterization and lab-scale reaction," in "Proceedings of the 7th European Thermal-Sciences Conference (EUROTHERM)", 2019.
- [83] Technische Universität Wien, "Balancing seasonal energy fluctuations with RESTORE," *TU Wien News*, Aug. 2025.
- [84] "Thermochemical Storage," *Sustainability Directory*, Sep. 2025.
- [85] S. Hosouli, R. J. Sutton, J. Searle, E. Jewell, and J. Elvins, "Importance of reactor design on efficient utilisation of thermochemical heat storage materials for background space heating," *Journal of Energy Storage*, vol. 142, 119509, 2025.
- [86] K. Reddy, V. Mudgal, and T. Mallick, "Review of latent heat thermal energy storage for improved material stability and effective load management," *Journal of Energy Storage*, vol. 15, pp. 205-227, 2018.
- [87] H. Jouhara, A. Zabnieńska-Góra, N. Khordehgah, D. Ahmad, and T. Lipinski, "Latent thermal energy storage technologies and applications: A review," *International Journal of Thermofluids*, vol. 5, p. 100039, 2020.
- [88] Q. Li, C. Li, Z. Du, F. Jiang, and Y. Ding, "A review of performance investigation and enhancement of shell and tube thermal energy storage device containing molten salt-based phase change materials for medium and high temperature applications," *Applied Energy*, vol. 255, p. 113806, 2019.
- [89] S. Wu, T. Yan, Z. Kuai, and W. Pan, "Thermal conductivity enhancement on phase change materials for thermal energy storage: A review," *Energy Storage Materials*, vol. 25, pp. 251-295, 2020.
- [90] Frigione M, Lettieri M, Sarcinella A., "Phase Change Materials for Energy Efficiency in Buildings and Their Use in Mortars". *Materials (Basel)*, 2019.

- [91] A. Palacios, Á. de Gracia, L. Haurie, L. F. Cabeza, A. I. Fernández, and C. Barreneche, "Study of the thermal properties and the fire performance of flame retardant-organic PCM in bulk form," *Materials*, vol. 11, no. 1, p. 117, Jan. 2018.
- [92] Treccani, "Alcani," Enciclopedia online.
- [93] M. Rathod and J. Banerjee, "Experimental investigations on latent heat storage unit using paraffin wax as phase change material," *Experimental Heat Transfer*, vol. 27, no. 1, pp. 40-55, 2014.
- [94] "Bio-Based Phase Change Materials for Sustainable Development," *Materials*, vol. 17, no. 19, p. 4816, Sep. 2024.
- [95] L. F. Cabeza, A. Castell, C. Barreneche, A. De Gracia, and A. I. Fernández, "Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 3, pp. 1675-1695, 2011.
- [96] E. M. Shchukina, M. Graham, Z. Zheng, and D. G. Shchukin, "Nanoencapsulation of phase change materials for advanced thermal energy storage systems," *Chemical Society Reviews*, vol. 47, no. 11, pp. 4156-4175, 2018.
- [97] M. Duquesne, C. Mailhé, K. Ruiz-Onofre, and F. Achchaq, "Biosourced organic materials for latent heat storage: An economic and eco-friendly alternative," *Energy*, vol. 188, p. 116067, Dec. 2019.
- [98] Purdue University, "New Sustainable Bio-based Phase Change Materials," Gilbreth Fellowship Research Proposal, Aug. 2020.
- [99] Ł. Mika, E. Radomska, K. Sztekler, A. Gołdasz, and W. Zima, "Review of Selected PCMs and Their Applications in the Industry and Energy Sector," *Energies*, vol. 18, no. 5, p. 1233, Mar. 2025.
- [100] "A Comprehensive Review of Phase Change Materials for Latent Heat Thermal Energy Storage Systems," Zenodo, Aug. 2025.
- [101] Alvarez-Rodriguez M, Alonso-Martinez M, del Coz Diaz J. J, Espina A, Garcia-Granda S, "Macroencapsulated phase change material assessment for envelope applications: effect of low temperature variation rates and actual size", *Journal of Building Engineering*, 2025.
- [102] A. Yadav, A. K. Pandey, R. Saidur, and V. V. Tyagi, "A review of organic phase change materials and their adaptation for thermal energy storage," *International Materials Reviews*, vol. 69, no. 7-8, pp. 380-446, Dec. 2024.

- [103] Sigma-Aldrich, "Calcium chloride hexahydrate, 98%," Scientific Laboratory Supplies Ltd, Product 442909-1KG.
- [104] Carl Roth, "Sodium sulphate decahydrate, ≥ 99 %, p.a., ACS," Carl Roth GmbH + Co. KG, Art. No. T108.1.
- [105] Y. Qian, N. Han, X. Gao, X. Gao, W. Li, and X. Zhang, "Cellulose-based phase change fibres for thermal energy storage and management applications," *Chemical Engineering Journal*, vol. 412, p. 128596, 2021.
- [106] G. Alva, Y. Lin, L. Liu, and G. Fang, "Synthesis, characterization and applications of microencapsulated phase change materials in thermal energy storage: A review," *Energy and Buildings*, vol. 144, pp. 276-294, 2017.
- [107] A. Wadee, P. Walker, N. McCullen, and V. Ferrandiz-Mas, "Lightweight aggregates as carriers for phase change materials," *Construction and Building Materials*, vol. 360, p. 129390, 2022.
- [108] C. I. Cogollo Torres, M. J. Osorio Perez, J. E. Rhenals Hoyos, A. R. Martínez Guarán, J. M. Mendoza Fandiño, J. D. Rhenals-Julio, "Comparative study of methods for characterizing thermophysical properties of phase-change materials", *Journal of Southwest Jiaotong University*, 2023.
- [109] NETZSCH Analyzing & Testing, "Strumenti DSC di NETZSCH. Facile da usare. Prezzo accessibile", sito web ufficiale, 2026.
- [110] Y. Zhang and Y. Jiang, "A simple method, the T-history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials," *Measurement Science and Technology*, vol. 10, no. 3, pp. 201-205, 1999.
- [111] X. H. Yang and J. Liu, "A novel method for determining the melting point, specific heat and thermal conductivity of phase change materials under continuous heating conditions," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 127, pp. 987-996, 2018.
- [112] J. P. Dumas et al., "Interpretation of calorimetry experiments to characterise phase change materials," *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 78, pp. 48-55, 2014.
- [113] X. Jin, X. Xu, X. Zhang, and Y. Yin, "Determination of the PCM melting temperature range using DSC," *Thermochimica Acta*, vol. 595, pp. 17-21, 2014.

- [114] H. Fatahi, J. P. Claverie, and S. Poncet, "Characterization by differential scanning calorimetry of thermal storage properties of organic PCMs with operating temperature of 150°C," *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 186, p. 107136, 2023.
- [115] Y. Zhang and Y. Jiang, "A simple method, the T-history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials," *Measurement Science and Technology*, vol. 10, no. 3, pp. 201-205, 1999.
- [116] A. Lazaro, C. Peñalosa, A. Solé, G. Diarce, T. Haussmann, M. Fois, B. Zalba, S. Gschwander, and L. F. Cabeza, "Intercomparative tests on phase change materials characterisation with differential scanning calorimeter," *Applied Energy*, vol. 109, pp. 415-420, 2013.
- [117] R. Kunwer and S. S. Bhurat, "Thermal characterization of phase change materials (PCM) for heating applications," *Materials Today Proceedings*, vol. 50, no. 5, pp. 1690-1696, 2022.
- [118] M. M. Kenisarin, "Thermophysical properties of some organic phase change materials for latent heat storage. A review," *Solar Energy*, vol. 107, pp. 553-575, 2014.
- [119] W. Wu et al., "Preparation and characterization of binary and ternary composite PCMs with two phase transition temperatures for solar water heating system," *Solar Energy*, vol. 231, pp. 1015-1024, 2022.
- [120] Yang, X.-H. and Liu, J., "A novel method for determining the melting point, fusion latent heat, specific heat capacity and thermal conductivity of phase change materials", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 127, Elsevier, pp. 457–468, 2018.
- [121] X. Sun, K. O. Lee, M. A. Medina, Y. Chu, and C. Li, "Melting temperature and enthalpy variations of phase change materials (PCMs): a differential scanning calorimetry (DSC) analysis," *Phase Transitions*, vol. 91, no. 6, pp. 667-680, 2018.
- [122] Torres, C.I.C., Perez, M.J.O., Hoyos, J.E.R., Guarín, A.R.M., Fandiño, J.M.M., & Rhenals-Julio, J.D. "Comparative study of methods for characterizing thermophysical properties of phase-change materials", *Journal of Southwest Jiaotong University*, 2024.

- [123] Martínez, A., Carmona, M., Cortés, C., & Arauzo, I., "Characterization of Thermophysical Properties of Phase Change Materials Using Unconventional Experimental Technologies", *Energies (Basel)*, 13(18), 4687, 2020.
- [124] M. Vivekananthan and V. A. Amirtham, "Characterisation and thermophysical properties of graphene nanoparticles dispersed erythritol PCM for medium temperature thermal energy storage applications," *Thermochimica Acta*, vol. 676, pp. 94-103, 2019.
- [125] C. V. Podara, I. A. Kartsonakis, and C. A. Charitidis, "Towards Phase Change Materials for Thermal Energy Storage: Classification, Improvements and Applications in the Building Sector," *Applied Sciences*, vol. 11, no. 4, p. 1490, 2021.
- [126] N. Soares, J. J. Costa, A. R. Gaspar, and P. Santos, "Review of passive PCM latent heat thermal energy storage systems towards buildings' energy efficiency," *Energy and Buildings*, vol. 59, pp. 82-103, 2013.
- [127] S. R. L. da Cunha and J. L. B. de Aguiar, "Phase change materials and energy efficiency of buildings: A review of knowledge," *Journal of Energy Storage*, vol. 27, p. 101083, 2020.
- [128] C. Rubino, S. Liuzzi, F. Martellotta, P. Stefanizzi, and P. Straziota, "Nonwoven textile waste added with PCM for building applications," *Applied Sciences*, vol. 11, no. 3, p. 1262, 2021.
- [129] A. Castell and C. Solé, "Design of latent heat storage systems using phase change materials (PCMs)," *Advances in Thermal Energy Storage Systems: Methods and Applications*, pp. 285-305, 2015.
- [130] J. Raccanello, S. Rech, and A. Lazzaretto, "Simplified dynamic modeling of single-tank thermal energy storage systems," *Energy*, vol. 182, pp. 1154-1172, 2019.
- [131] L. Yang, J.-N. Huang, and F. Zhou, "Thermophysical properties and applications of nano-enhanced PCMs: An update review," *Energy Conversion and Management*, vol. 214, p. 112876, 2020.
- [132] V. V. Tyagi et al., "Phase change material based advance solar thermal energy storage systems for building heating and cooling applications: A prospective research approach," *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, vol. 47, p. 101318, 2021.

- [133] F. Agyenim, N. Hewitt, P. Eames, and M. Smyth, "A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS)," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, no. 2, pp. 615-628, 2010.
- [134] A. Can, S. H. Lee, P. Antov, and M. A. Abd Ghani, "Phase-change-material-impregnated wood for potential energy-saving building materials," *Forests*, vol. 14, no. 3, p. 514, 2023.
- [135] B. Standard, "Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength," EN 196-1, 2005.
- [136] UNI EN 197-1, "Cemento - Parte 1: Composizione, specifiche e criteri di conformità per cementi comuni," Ente Nazionale Italiano di Unificazione, 2011.
- [137] Koenders, E. A. B., C. Mankel, and A. Caggiano. "Dynamische Kugel Kalorimetrie (DKK)." German Patent 123-0069 (2018).
- [138] ASTM C1363-19, "Standard Test Method for Thermal Performance of Building Materials and Envelope Assemblies by Means of a Hot Box Apparatus," ASTM International, 2019.
- [139] Heidelberg Materials, "Scheda tecnica CEM II/B-LL 32.5 R," 2024.
- [140] Croda Industrial Specialties, "Technical Data Sheet: CrodaTherm 24W," 2024.
- [141] Croda Industrial Specialties, "Phase Change Materials - CrodaTherm™", Scheda tecnica online, 2024.
- [142] PLUSS, "CrodaTherm PCMs from Croda Europe Ltd.", Database RAL, 2024.
- [143] Follmann GmbH, "FOLCO SMARTCAPS IC1636 - Technical Data Sheet," 2024.
- [144] Rubitherm Technologies GmbH, "RT24 - Technical Data Sheet," 2024.
- [145] Bostik, "Bostik Legno PU - Scheda Tecnica," 2024.
- [146] PROCHIMA, "Diluente per poliuretani - Scheda di sicurezza," 2024.
- [147] JoVE, "Curing Methods," JoVE Core - Civil Engineering, Nov. 2024.
- [148] ASTM C171-07, "Standard Specification for Sheet Materials for Curing Concrete," ASTM International, 2016.
- [149] Yang, H., Che, Y. & Leng, F., "Calcium leaching behavior of cementitious materials in hydrochloric acid solution," *Scientific Reports*, vol. 8, Article no. 8806, 2018.
- [150] Karakurt. C., Toprak. M. U., Güneş. O., "Effect of aggregate size and polyethylene sheet curing on mechanical and microstructural properties of lightweight expanded

- clay aggregate concrete," *Journal of Construction*, vol. 21, no. 1, pp. 145-158, 2022.
- [151] Zwick Roell, "Operating Manual: Z050 AllroundLine Materials Testing Machine," 2020.
- [152] Salhab. H, "Experimental characterization of environmentally-friendly cementitious composites made of Recycled Wood Aggregates (RWAs) and Phase Change Material (PCMs)", in partial fulfillment of the requirements for the degree of master's in engineering for building retrofitting, 2024.
- [153] Salhab H., Zanjania M., Belmirc I., Lagazzo A., Nardini S., Zaroni F., Sam M. N., Ferreira S. R., Caggiano A., "Green mortars made with TES enhanced Recycled Wood Aggregates", 2024.
- [154] Pico Technology, "PicoLog 6 data logging software", Pico Knowledge Base, 2025.