



---

COMPOSITI A MATRICE CEMENTIZIA  
RINFORZATI CON MICRO E NANO MATERIALI A  
BASE CARBONIO PER IL MIGLIORAMENTO  
DELLE PROPRIETÀ MECCANICHE

---



Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Edile



**Politecnico  
di Torino**

Relatori:

Prof. Luca Lavagna

Prof. Pavese Matteo

Ph.D Carlo Amata

Candidato:

Simone Panizzi

15 MARZO 2024

# Sommario

<b>SOMMARIO</b>	<b>1</b>
<b>INDICE DELLE IMMAGINI</b>	<b>3</b>
<b>INDICE DELLE TABELLE</b>	<b>5</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>6</b>
<b>ABSTRACT INGLESE</b>	<b>7</b>
<b>1. INTRODUZIONE</b>	<b>8</b>
1.1. CONTESTO DELLO STUDIO	8
1.2. MONITORAGGIO STRUTTURALE	9
1.3. MODELLO DI ANALISI STATISTICA	10
1.4. DURABILITÀ DEL CEMENTO	11
<b>2. CEMENTO: FABBRICAZIONE E CARATTERISTICHE</b>	<b>13</b>
2.1. PRODUZIONE CEMENTO PORTLAND	14
2.2. COMPOSIZIONE DEL CLINKER	17
2.3. PROCESSO IDRATAZIONE DEL CEMENTO	18
2.4. PRESA E INDURIMENTO DEL CEMENTO PORTLAND.	19
2.5. POROSITÀ E PERMEABILITÀ DEL CEMENTO	20
2.6. PROPRIETÀ MECCANICHE DEI SISTEMI A BASE CEMENTO PORTLAND	22
<b>3. ALLOTROPI CARBONIOSI</b>	<b>24</b>
3.1. NANOTUBI DI CARBONIO	24
3.1.1. SINTESI DEI NANOTUBI	26
3.1.1.1. CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION (CVD)	27
3.1.1.2. CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION, TECNICHE ALTERNATIVE	29
3.1.1.3. ARCO ELETTRICO	30
3.1.1.4. ABLAZIONE LASER	31
3.1.2. PROPRIETÀ MECCANICHE	32
<b>3.2. GRAFENE</b>	<b>33</b>
3.2.1. SINTESI DEL GRAFENE	34
3.2.1.1. ESFOIAZIONE MECCANICA	35
3.2.1.2. ESFOIAZIONE MECCANICA IN FASE LIQUIDA	35
3.2.1.3. ESFOIAZIONE CHIMICA	36

3.2.2.	PROPRIETÀ MECCANICHE	37
<b>3.3.</b>	<b>FIBRE DI CARBONIO</b>	<b>37</b>
3.3.1.	FIBRE DI CARBONIO PRODOTTE DA PAN	39
3.3.2.	FIBRE DI CARBONIO PRODOTTE DALLA PECE	41
3.3.3.	PROPRIETÀ MECCANICHE	44
<b>3.4.</b>	<b>MATERIALI COMPOSITI</b>	<b>44</b>
3.4.1.	MATERIALI CEMENTIZI CON RINFORZI IN CARBONIO	45
<b>4.</b>	<b>DISPERSIONE DEGLI ALLOTROPI AL CARBONIO NELLA PASTA CEMENTIZIA</b>	<b>46</b>
<b>4.1.</b>	<b>TECNICHE DI DISPERSIONE</b>	<b>46</b>
4.1.1.	ULTRASONICAZIONE	46
<b>4.2.</b>	<b>FUNZIONALIZZAZIONE</b>	<b>47</b>
4.2.1.	OSSIDAZIONE SUPERFICIALE	48
<b>5.</b>	<b>MATERIALI E METODI</b>	<b>50</b>
<b>5.1.</b>	<b>FUNZIONALIZZAZIONE DEGLI ALLOTROPI DEL CARBONIO</b>	<b>51</b>
<b>5.2.</b>	<b>MIX-DESIGN</b>	<b>53</b>
5.2.1.	MIX-DESIGN BASE CEMENTIZIA	54
5.2.2.	MIX-DESIGN COMPOSITO CEMENTO-CARBONIO	56
<b>5.3.</b>	<b>COSTRUZIONE DEL MODELLO DI ANALISI STATISTICA</b>	<b>57</b>
<b>5.4.</b>	<b>PREPARAZIONE E ANALISI DEI PROVINI</b>	<b>59</b>
5.4.1.	PROVA DI FLESSIONE SU TRE PUNTI	59
5.4.2.	PROVA DI COMPRESSIONE	62
5.4.3.	ANALISI DATI	63
5.4.4.	PROBABILITÀ E VARIANZA	66
5.4.5.	RISULTATI ANALISI DATI	70
<b>6.</b>	<b>RISULTATI DELLA RICERCA</b>	<b>72</b>
<b>6.1.</b>	<b>TEST MECCANICI</b>	<b>73</b>
6.1.1.	PROVA A FLESSIONE	73
6.1.2.	ENERGIA DI FRATTURA	74
6.1.3.	RESISTENZA A COMPRESSIONE	76
<b>6.2.</b>	<b>MODEL COMPUTATION</b>	<b>78</b>
6.2.1.	SUPERFICI DI RISPOSTA	80
6.2.2.	FRONTE DI PARETO O OTTIMO PARETIANO	83
6.2.3.	MIGLIOR SCENARIO REALE	86
6.2.4.	COMPARAZIONE DEI RISULTATI	87
<b>7.</b>	<b>CONCLUSIONI</b>	<b>88</b>
<b>7.1.</b>	<b>VALUTAZIONI CONCLUSIVE SUL MODELLO</b>	<b>89</b>



## Indice delle Immagini

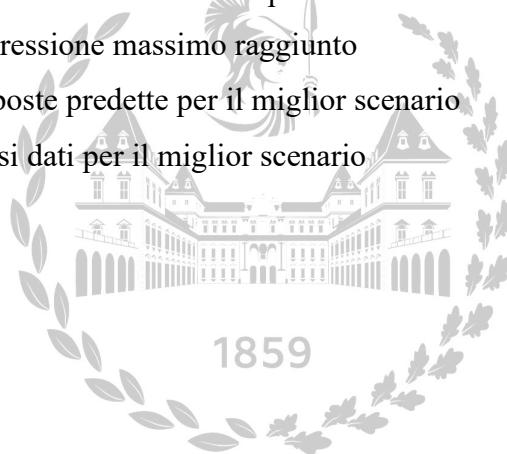
Figura 1 - Esempio struttura Central Composite Design CCD	10
Figura 2 - Trave di cemento armato che, a causa della degradazione, espone le armature ad attacchi chimici causando la formazione di ruggine.	11
Figura 3 - Applicazione cemento	13
Figura 4 - Rappresentazione grafica del processo produttivo del cemento Portland	14
Figura 5 – Prodotto finale: Clinker	16
Figura 6 – Percentuale di resistenza del cemento con l'andamento del tempo per 3 tipi di cemento. R: Rapid. N: Normal. S: Slow.	19
Figura 7 - fluttuazione resistenza a compressione cemento con il passare del tempo	20
Figura 8 - Classificazione dei pori	21
Figura 9 - Curve porosità/resistenza a compressione	23
Figura 10 - Metodi di arrotolamento del grafene per ottenere CNT	24
Figura 11 - Composizione di nanotubi SWCNT e MWCNT	25
Figura 12 - Meccanismo creazione CNT - A dalla punta B dalla base	28
Figura 13 - Apparato di crescita per CNT	29
Figura 14 - Schema dei reattori prima della sintesi dei CNT	30
Figura 15 - Cella per produzione di CNT con arco elettrico	31
Figura 16 - Processo di ablazione laser	32
Figura 17 - Struttura del Grafene	33
Figura 18 - Tecniche di produzione del grafene	34
Figura 19 - Scotch-tape operation	35
Figura 20 - Esfoliazione meccanica in fase liquida	36
Figura 21 - Esfoliazione chimica del grafene	36
Figura 22 - Struttura poliacrilonitrile PAN	39
Figura 23 – Processo di filatura ad umido	40
Figura 24 - Produzione delle Fibre di carbonio a base di PAN	41
Figura 25 - Diagramma di flusso della produzione di IPCF e MPCF	43
Figura 26 - Processi di ultrasonicazione	47

Figura 27 - Fibra in carbonio Tenax™	50
Figura 28 - Industrial multiwall carbon nanotubes	50
Figura 29 - Nanoplastrine di grafene	51
Figura 30 – Allotropi funzionalizzati (da sinistra a destra: Grafene-Fibre-Nanotubi)	53
Figura 31 – Stampa dei campioni	55
Figura 32 - Processo di idratazione nelle prime 24 ore dei campioni	56
Figura 33 – Faced Central Composite Design FCCD	57
Figura 34 - Macchina per CMOD	59
Figura 35 - Macchina per intaglio	60
Figura 36 - Programma rilevazione dati testXpert II per la compressione	61
Figura 37 – Preparazione finale del provino	62
Figura 38 - Macchina per compressione	63
Figura 39 - Curve forza-deformazione estrapolate tramite Excel	64
Figura 40 - Grafico compressioni medie	70
Figura 41 - Grafico energia di frattura media	70
Figura 42 - Grafico flessione media	71
Figura 43 - Comparazione risultati prova a flessione	74
Figura 44 - Comparazione risultati prova CMOD	75
Figura 45 - Comparazione risultati prova di compressione	77
Figura 46 - Matrice di dispersione Compressione	78
Figura 47 – Leva per ogni punto del modello di Compressione e leva massima	78
Figura 48 - Numero di gradi di libertà nel modello per la Compressione	79
Figura 49 – Grafico dei coefficienti nel modello della Compressione	79
Figura 50 - Varianza spiegata nel modello della Compressione	80
Figura 51 - Valori adattati al modello della Compressione	80
Figura 52 - Valori di Compressione effettivamente ottenuti dalle prove meccaniche	80
Figura 53 - Residui per il modello della Compressione	80
Figura 54 - Superficie di risposta della Compressione	81
Figura 55 - Superficie di risposta della Energia di frattura	82
Figura 56 - Superficie di risposta della Flessione	82
Figura 57 - Concetto fronte di Pareto	84
Figura 58 - Punti che compongono il fronte di Pareto	85
Figura 59 - Posizione punto scelto come miglior scenario	85
Figura 60 - Grafico valori delle risposte predette per il miglior scenario	86

Figura 61 - Rappresentazione grafica risultati miglior scenario	86
Figura 62 - Comparazione dei risultati	87
Figura 63 - Varianza spiegata Compressione	89
Figura 64 - Varianza spiegata Fracture Energy	89

## Indice delle Tabelle

Tabella 1 - Paragone tra le tecniche per la produzione di Nanotubi	27
Tabella 2 - Coordinate punti analizzati dal modello	58
Tabella 3 – Risultati processo di analisi dati	65
Tabella 4 - Riferimento test di Dixon	68
Tabella 5 - Tabella risultati processo analisi dati esclusi gli outlier	68
Tabella 6 - Stress massimo raggiunto durante la prova in CMOD	73
Tabella 7 - Fracture energy calcolata durante la prova in CMOD	74
Tabella 8 - Sforzo di compressione massimo raggiunto	76
Tabella 9 - Valori delle risposte predette per il miglior scenario	85
Tabella 10 - Risultati analisi dati per il miglior scenario	87



## Abstract

L'aggiunta di carbonio all'interno della matrice cementizia è argomento di studio da diverse decine di anni, le ricerche che analizzano i vantaggi di tale processo sono ormai molte e molto accreditate; dall' incremento della resistenza meccanica ad un più semplice monitoraggio strumentale sono tutti argomenti sotto la lente d'ingrandimento della ricerca contemporanea. Il presente lavoro riguarda lo sviluppo di un metodo nuovo di analisi riguardante composti a base cementizia con aggiunta di allotropi carboniosi con dimensioni che variano da qualche millimetro per le fibre di carbonio a qualche micron per il grafene e nanotubi di carbonio. Fibre di carbonio, nanotubi di carbonio e grafene, prima di essere miscelati con il cemento, sono stati sottoposti a un processo di funzionalizzazione acida al fine di migliorare l'interazione con la matrice cementizia dovuti alla formazione di gruppi funzionali contenenti ossigeno sulla superficie dei diversi rinforzanti. Il processo di funzionalizzazione è sfruttato per ottenere una migliore dispersione delle cariche all'interno dei compositi cementizi al fine di ottenere un miglioramento delle proprietà meccaniche e la formazione di una rete che aumenta la conducibilità elettrica. Il fine ultimo della ricerca è quello di sviluppare un disegno sperimentale capace in modo accurato di prevedere le risposte date da un provino "fittizio" non materialmente prodotto e analizzato. Il disegno sperimentale scelto è cubico a facce centrate (Faced Central Composite Design, FCCD), un tipo di disegno sperimentale utilizzato per esplorare la relazione tra variabili indipendenti, nel nostro caso tre, rappresentate dalle percentuali in peso del carbonio nelle varie forme inserite, e dalle quantità di risposte in un esperimento, di nuovo tre, resistenza a compressione, trazione e l'energia di frattura. Questo processo di analisi è stato impiegato per poter analizzare la risposta di un sistema, a variazioni nelle variabili di input, permettendo di valutare la curvatura della superficie di risposta. Il disegno sperimentale FCCD è ampiamente utilizzato nella ricerca scientifica e industriale per ottimizzare i processi e comprendere le relazioni tra le variabili di input e le risposte del sistema, per far ciò utilizza dati "sorgente" forniti da prove e analisi effettuate in laboratorio.

## Abstract inglese

The addition of carbon within the cementitious matrix has been a subject of study for several decades now. Research examining the benefits of this process is extensive and highly regarded. From increased mechanical strength to simpler instrumental monitoring, these are all topics under the microscope of contemporary research.

This work concerns the development of a new method of analysis regarding cement-based compounds with the addition of carbon allotropes, ranging in size from a few millimeters for carbon fibers to a few microns for graphene and carbon nanotubes. Before being mixed with the cement, carbon fibers, carbon nanotubes, and graphene undergo an acid functionalization process to enhance their interaction with the cement matrix due to the formation of oxygen-containing functional groups on the surface of the various reinforcements.

The functionalization process is utilized to achieve better dispersion of charges within the cementitious composites in order to improve mechanical properties and form a network that enhances electrical conductivity. The ultimate goal of the research is to develop an experimental design capable of accurately predicting the responses given by a "virtual" specimen that is not physically produced and analyzed.

The chosen experimental design is the Face-Centered Central Composite Design (FCCD), a type of experimental design used to explore the relationship between independent variables - in our case, three variables represented by the weight percentages of carbon in various forms inserted - and response quantities in an experiment, again three: compression strength, tensile strength, and fracture energy.

This analysis process has been employed to analyze the response of a system to variations in input variables, allowing the assessment of the curvature of the response surface. The FCCD experimental design is widely used in scientific and industrial research to optimize processes and understand the relationships between input variables and system responses, utilizing "source" data provided by tests and analyses conducted in the laboratory.



# 1. Introduzione

## 1.1. Contesto dello studio

Nell'ambito dell'ingegneria civile e industriale, l'importanza del monitoraggio strutturale sta crescendo con costanza negli ultimi decenni. Le attuali soluzioni di monitoraggio sul mercato sono spesso caratterizzate da costi elevati e una affidabilità limitata, rendendo la ricerca in questo settore in continua evoluzione. La chiave per affrontare le sfide legate all'affidabilità risiede nella capacità di prevedere con precisione lo stato di sollecitazione e deformazione interno alla struttura, al fine di correlare tali parametri con eventuali danni strutturali [1].

Strumenti di controllo efficienti consentono di valutare le condizioni delle strutture monitorate, identificando eventuali comportamenti anomali dovuti a danni iniziali. Tuttavia, i sensori tradizionali forniscono solo informazioni parziali, limitando la fase successiva di diagnosi. Ricerche recenti dimostrano che l'aggiunta di materiali conduttivi a una matrice cementizia può generare materiali compositi in grado di rilevare deformazioni e carichi anomali.

L'attenzione di questo studio è focalizzata sulla realizzazione di un modello di analisi statistica in grado di descrivere il comportamento di materiali compositi cementizi con migliorata resistenza meccanica e ridotta resistività elettrica in modo predittivo. Questi compositi sono stati ottenuti introducendo, per ora solo nella pasta di cemento, materiali a base di carbonio, quali nanotubi di carbonio, grafene e fibre di carbonio [1]. L'aggiunta di basse quantità<sup>1</sup> di tali rinforzi può notevolmente migliorare le proprietà meccaniche, come la resistenza a compressione e a flessione, nonché la tenacità, grazie a una migliore nucleazione degli idrati di cemento e alla prevenzione della propagazione di cricche.

Per garantire una dispersione efficace degli additivi nella matrice cementizia, questi sono stati funzionalizzati prima di essere introdotti nella pasta cementizia. I materiali a base di carbonio, oltre a favorire la formazione di reti conduttive, presentano un'elevata conducibilità elettrica, contribuendo alla riduzione complessiva della resistività elettrica del cemento [1]. L'accoppiamento di elevate proprietà meccaniche con una conduttività elettrica accettabile potrebbe aprire la strada alla creazione di materiali strutturali auto-sensorizzati, rappresentando un significativo progresso nella gestione della sicurezza delle strutture.

---

<sup>1</sup> Con basse quantità intendiamo tra 0,1-0,2% rispetto al peso della polvere di cemento

## 1.2. Monitoraggio strutturale

L'obiettivo del monitoraggio strutturale per le costruzioni civili non si limita solo a individuare danni improvvisi o progressivi, ma include anche la previsione delle loro prestazioni in condizioni operative o ambientali specifiche [2]. Un normale sistema di monitoraggio è composto da diversi sensori che registrano la risposta strutturale alle sollecitazioni. L'obiettivo non è solo valutare la resistenza di un edificio, ma anche controllarne la funzionalità in condizioni operative, sia per l'adeguamento sismico che per il rinforzo di strutture critiche o strategiche. Di conseguenza, il monitoraggio strutturale coinvolge vari aspetti dell'ingegneria civile, compresi il progetto, la valutazione dei danni, la manutenzione e il rinforzo delle strutture esistenti.

Un sistema di monitoraggio tipico si basa su sensori periferici direttamente collegati a un sistema centralizzato di acquisizione dati. Questo sistema è responsabile del raccoglimento, conservazione ed elaborazione dei dati. Tuttavia, con l'aumentare del numero di sensori, il sistema di acquisizione può essere sovraccaricato, soprattutto quando deve analizzare i dati per l'identificazione dei danni strutturali, poiché gli algoritmi correlati richiedono notevoli risorse computazionali. Un altro limite di questo sistema è rappresentato dagli elevati costi di installazione e manutenzione.

Il monitoraggio strutturale fornisce strumenti utili per comprendere più approfonditamente le problematiche sia strutturali che geotecniche. Grazie ai progressi nella comunicazione, è possibile monitorare le strutture in tempo reale, elaborando dati per individuare anomalie. Il termine "structural health monitoring" (SHM) si riferisce all'attivazione delle strutture per diagnosticare facilmente carenze strutturali e intervenire tempestivamente [3]. Un efficace SHM consente anche di ridurre notevolmente i costi di manutenzione, considerando che la complessa pianificazione delle ispezioni e degli interventi richiede consistenti risorse in termini di personale, tempo e materiale.

Le tecniche tradizionali di monitoraggio strutturale non distruttive (NDT) sono, ad esempio, ultrasuoni, emissione acustica, radiografia e tomografia [2]. Tuttavia, l'applicazione esterna di questi sensori limita la possibilità di un controllo periodico sistematico, consentendo misurazioni solo quando necessario e impedendo un monitoraggio continuo [3]. Tecniche innovative più recenti prevedono l'inserimento di sensori all'interno della struttura, consentendo un monitoraggio continuo. Tra queste, i trasduttori piezoelettrici rappresentano un metodo innovativo di notevole interesse. Questo studio si prefigge l'obiettivo di raggiungere la

creazione di materiali compositi cementizi che agiscono come sensori piezoresistivi, aggiungendo materiali carboniosi alle matrici cementizie per abbassarne la resistività elettrica e migliorarne le proprietà meccaniche.

### 1.3. Modello di analisi statistica

L'analisi statistica predittiva è una branca della statistica che si concentra sull'utilizzo di modelli statistici per fare previsioni su eventi futuri o su valori di una variabile risposta non ancora osservati. Questi modelli sono fondamentali in una vasta gamma di settori, dall'economia alla medicina, dall'ingegneria alla finanza, poiché consentono di anticipare comportamenti, tendenze o risultati futuri basandosi sui dati disponibili.

I modelli di analisi statistica predittiva possono assumere molte forme, tra cui regressione lineare, modelli di regressione logistica, reti neurali artificiali, alberi decisionali e modelli di serie temporali, tra gli altri. L'efficacia di questi modelli dipende dalla qualità dei dati utilizzati, dalla scelta corretta del modello e dall'interpretazione accurata dei risultati.

Nel settore edile e dei cementi, l'analisi statistica predittiva assume un'importanza fondamentale per migliorare la progettazione, la produzione e la manutenzione di strutture e materiali. Grazie all'utilizzo di modelli predittivi, gli ingegneri e i ricercatori possono prevedere il comportamento dei materiali, la durata delle strutture e identificare potenziali problemi prima che si verifichino.

Per la presente ricerca si è scelto di utilizzare il FACED Central Composite Design (FCCD), un tipo di disegno sperimentale utilizzato in ambito statistico per ottimizzare i processi e studiare la relazione tra variabili di input e output. Questo tipo di design è particolarmente utile nella modellazione di risposte complesse, dove l'effetto delle variabili di input non è lineare e potrebbe essere influenzato da interazioni tra di esse.

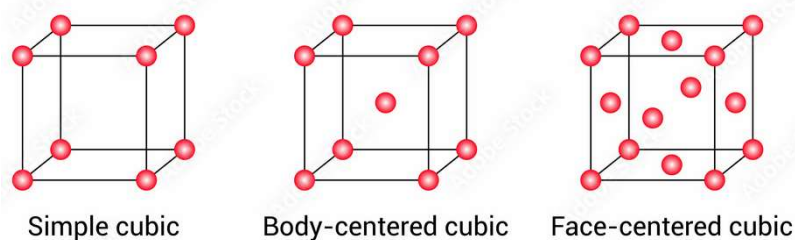


Figura 1 - Esempio struttura Central Composite Design CCD

In un FCCD, vengono combinati i principi dei disegni fattoriali e dei disegni a blocchi casualizzati. Questo tipo di design prevede la presenza di fattori in più livelli e viene utilizzato per ottenere stime accurate degli effetti principali e degli effetti di interazione tra i fattori, riducendo al contempo il numero di prove richieste rispetto ad altri disegni sperimentali più tradizionali.

Uno degli aspetti distintivi del FCCD è la possibilità di condurre esperimenti di risposta superficiale, che permettono di approssimare la forma della superficie di risposta attorno al punto ottimale. Ciò consente agli sperimentatori di identificare le condizioni di processo ottimali per massimizzare o minimizzare una particolare risposta.

#### 1.4. Durabilità del cemento

Un aspetto di notevole importanza, da considerare durante la fase di elaborazione di una miscela per la costruzione<sup>2</sup> è la durabilità del materiale cementizio. La prevenzione del deterioramento e l'incremento della durabilità delle strutture in calcestruzzo e calcestruzzo armato sono aree di ricerca che negli ultimi tempi hanno suscitato un crescente interesse nella scienza dei materiali. È cruciale ricordare che da queste tipologie di materiali dipendono frequentemente strutture di notevole importanza, soggette a sforzi intensi e cicli di fatica prolungati nell'arco della loro vita utile. Il ciclo di vita tipico, infatti, di una struttura ingegneristica civile è di 50 anni o più, e si stima che i costi per cicli di manutenzione e di recupero rappresentino il 45% del costo totale della struttura.



*Figura 2 - Trave di cemento armato che, a causa della degradazione, espone le armature ad attacchi chimici causando la formazione di ruggine.*

---

<sup>2</sup> Nota come Mix Design

Pertanto, controlli regolari e interventi di manutenzione sono fondamentali per queste strutture, ma spesso implicano costi proibitivi, sia dal punto di vista economico che ambientale. La durabilità di un cemento è la sua capacità di resistere nel tempo alle azioni aggressive provenienti dall'ambiente circostante.

Dal punto di vista chimico, si possono verificare diverse tipologie di attacchi chimici. Ad esempio, gli ioni magnesio e ammonio (rispettivamente  $Mg^{2+}$  e  $NH_4^+$ ) sono i principali agenti responsabili della decalcificazione, un processo che compromette le prestazioni meccaniche a compressione del cemento. Un tipo particolarmente pericoloso di attacco si origina dalla presenza di solfati, soprattutto quando agiscono attraverso le piogge acide. Questi fenomeni aggressivi conducono al degrado delle strutture, causando la formazione di fessure e il distacco del materiale [2].

Per quanto riguarda gli aspetti fisici, la maggior parte dei danni al materiale cementizio è dovuta ai cicli di gelo-disgelo subiti dalla struttura. Spesso, sono i bruschi cambiamenti di temperatura a provocare danni più significativi, soprattutto in materiali di questa natura, costituiti da miscele di minerali di varia composizione: è comune che abbiano coefficienti di dilatazione termica diversi, generando tensioni tra i cristalli che costituiscono la matrice cementizia e causando gonfiore e distacco delle strutture. Altri problemi correlati alla temperatura si manifestano in combinazione con infiltrazioni d'acqua. Durante l'inverno, le porosità della microstruttura cementizia che si riempiono d'acqua possono espandersi attraverso il processo di congelamento, portando alla formazione di crepe o contribuendo alla propagazione di quelle già presenti nella struttura. Impatti, erosioni, esplosioni e abrasioni rappresentano ulteriori processi di danneggiamento ai quali una struttura a base di cemento può andare incontro [1]. Ad esempio, i terremoti costituiscono una potenziale fonte di danneggiamento, così come varie tipologie di assestamenti strutturali.

## 2. Cemento: Fabbricazione e Caratteristiche



*Figura 3 - Applicazione cemento*

Un legante idraulico, come definito dalla norma europea EN 197-1, è un materiale inorganico finemente frantumato che, al contatto con l'acqua, genera una pasta che si solidifica e si indurisce grazie a reazioni e processi di idratazione, mantenendo la sua forza e stabilità anche in ambienti acquatici [4]. Il cemento Portland rappresenta il tipo di cemento più prodotto mondialmente, con circa  $1,7 \times 10^9$  t/anno nel 2004, è di gran lunga il tipo di cemento più fabbricato [5]. Ampiamente utilizzato nel settore delle costruzioni come legante per la produzione di calcestruzzo, il cemento Portland è apprezzato anche per il suo costo contenuto e l'ampia disponibilità delle materie prime utilizzate, principalmente calcare, argilla e sabbia, con l'aggiunta di una piccola quantità di gesso [6]. A seguire, i cementi alluminati di calcio (CAC) costituiscono la seconda categoria più rilevante di cementi, sebbene il loro consumo annuale sia di tre ordini di grandezza inferiore rispetto a quello dei cementi Portland. Presentano anche una gamma più vasta di possibili composizioni e sono impiegati principalmente (80% del consumo) in refrattari fusi e malte a secco per applicazioni speciali in edilizia. Tuttavia, i cementi alluminati di calcio sono quattro volte più costosi del cemento Portland, il che ne determina l'utilizzo più contenuto.



## 2.1. Produzione cemento Portland

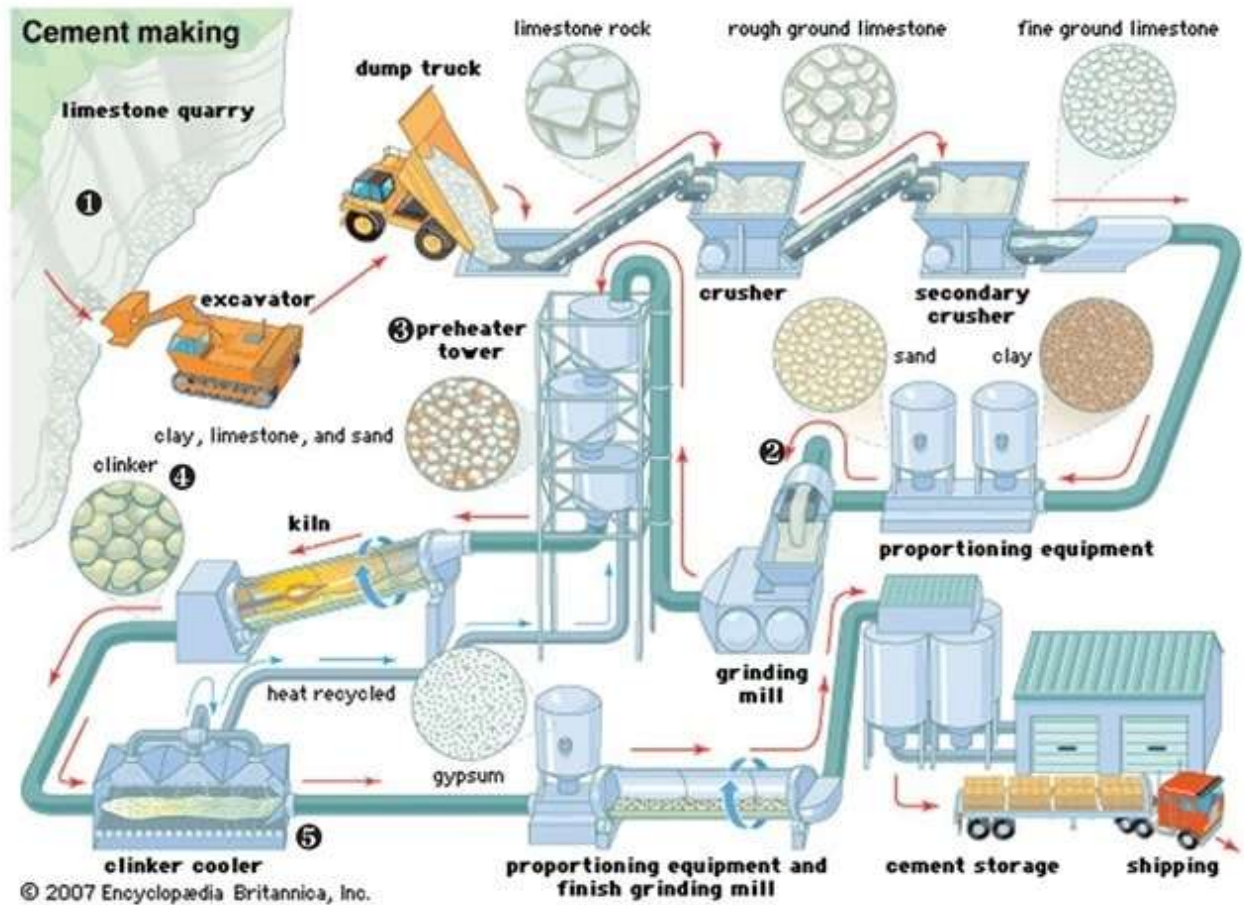


Figura 4 - Rappresentazione grafica del processo produttivo del cemento Portland

Il cemento Portland è un agente legante idraulico composto da una miscela di clinker e gesso biidrato, o più raramente di anidrite naturale, presentato come una polvere fine di colore grigio o bianco [7]. Può essere mescolato con pozzolana o loppa d'alto forno per ottenere, rispettivamente, il cemento pozzolanico e quello d'alto forno. Il clinker, costituito da silicato tricalcico ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ),  $\beta$ -silicato bicalcico ( $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ), alluminato tricalcico ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e una soluzione solida ternaria indicata normalmente come  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , contiene anche diversi componenti minori come  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CaO e MgO, oltre agli alcali, fosfati, fluoruri e solfati. Sono conosciute oltre 30 materie prime utilizzate per la produzione del cemento Portland, suddivise in calcaree, silicee, argillose e ferrifere. Questi materiali vengono combinati chimicamente attraverso processi di pirolisi e sottoposti a successive operazioni di lavorazione meccanica per formare il prodotto finale. La fabbricazione del cemento prevede quattro diverse fasi: estrazione, preparazione delle materie prime,

clinkerizzazione e preparazione del cemento. La Figura 4 rappresenta in modo schematico la linea di produzione del cemento:

*Estrazione del materiale grezzo:* Le risorse di base vengono estratte dalla cava in forma di blocchi di varie dimensioni, generalmente non superiori al metro cubo. Una volta recuperati, i blocchi vengono indirizzati verso un macinatore che ne diminuisce le dimensioni. La frammentazione, che può variare per ciascuna unità produttiva, comporta l'applicazione di forze d'impatto, d'attrito, di taglio o di compressione ai blocchi in modo da trasformarli in grani. Le materie prime sono trasportate inizialmente tramite pale meccaniche, veicoli cingolati e camion, e successivamente, dopo la triturazione, mediante nastri trasportatori, elevatori e sistemi idraulici. Il materiale di partenza è composto da una miscela di rocce costituita per circa l'80% di calcare (principalmente costituito da carbonato di calcio,  $\text{CaCO}_3$  [8]) e il restante 20% di argilla o scisto, che funge da fonte di silice, allumina e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

*Preparazione delle materie prime:* La fase successiva inizia con l'omogeneizzazione, che coinvolge una serie di operazioni di miscelazione e frantumazione, mirate a ottenere un composto con adeguate caratteristiche chimico-fisiche. Durante il processo di frantumazione, le materie prime vengono versate in un mulino e sottoposte a forze meccaniche, al fine di produrre una polvere fine conosciuta come farina cruda, la quale viene successivamente stoccata nei silos. Le modalità di trattamento delle materie prime variano in base al metodo utilizzato, che sia a secco o a umido. Nel primo, l'argilla e il calcare vengono frantumati separatamente e poi miscelati in un mulino. Nel secondo, al contrario, l'argilla viene trasformata in una pasta tramite un processo di macinazione in presenza di acqua, in una particolare vasca<sup>3</sup>, con l'aggiunta finale del calcare frantumato. In entrambi i casi, è necessario condurre analisi di laboratorio per garantire e, se necessario, regolare con precisione la quantità di tutti gli elementi. Questa fase si conclude con la depolverazione, un processo finalizzato a ridurre le emissioni di polveri durante il trasporto della farina, mediante l'utilizzo di filtri a maniche o elettrofiltri. Questa metodologia, fondamentale per assicurare la sostenibilità ambientale delle strutture produttive, viene applicata anche in altre fasi del processo produttivo, come la cottura e la frantumazione del cemento.

---

<sup>3</sup> Chiamata washmill



*Processo di formazione del clinker:* La sostanza finemente triturrata viene essiccata, riscaldata in un forno rotante e successivamente raffreddata. Questa serie di operazioni, nota come clinkerizzazione, rappresenta l'elemento distintivo nel processo di produzione del cemento Portland, trasformando la miscela di base in clinker, composto da grumi grigi, duri come il vetro e di forma sferica, con un diametro variabile tra 5 e 25 mm. Le moderne strutture di produzione del cemento sono equipaggiate con un sistema preriscaldatore/precalcinatore per preparare la polvere termicamente e chimicamente prima di essere introdotta nel forno<sup>4</sup>, dove si verificano le reazioni chimiche che la trasformano in clinker. Durante la fase di cottura, il forno ruota attorno al proprio asse, permettendo al materiale in trattamento di passare dallo stato iniziale, a quello clinkerizzato a una temperatura di circa 1450 °C. Al termine della cottura, segue la fase di raffreddamento. Il clinker viene raffreddato attraverso uno o più raffreddatori, fino a raggiungere temperature comprese tra 120 e 200°C. Per raffreddare il clinker, di solito, si utilizza un flusso d'aria che, spostandosi controcorrente rispetto al clinker, scambia calore. Questa fase permette al clinker di ottenere una struttura mineralogica e dimensionale adeguata. Inoltre, la riduzione di temperatura del clinker che questo processo garantisce, facilita il suo trasporto e stoccaggio, permettendo il recupero dell'aria calda per la precedente combustione.



*Figura 5 – Prodotto finale: Clinker*

---

<sup>4</sup> Di particolare forma cilindrica e rivestito con materiale refrattario

*Preparazione del Cemento:* Il clinker una volta uscito dal forno viene immagazzinato in un apposito silo che evita il deterioramento chimico-fisico della sabbia dovuto a uno stoccaggio prolungato all'aria aperta e al contempo fornisce una riserva per l'impianto di macinazione del cemento in caso di arresto accidentale del forno. Per ottenere il prodotto finale, il clinker viene mescolata con il gesso e sottoposto a macinazione. Il sistema di macinazione comprende il mulino, il separatore (che seleziona le particelle in base alle loro dimensioni), il filtro del mulino e, in alcuni impianti, la pressa a rulli, che effettua una pre-macinazione. La macinazione è l'operazione più energivora dell'intero processo produttivo, consuma infatti circa il 60% dell'energia elettrica totale coinvolta in una tipica fabbrica. Il consumo di energia elettrica nel processo di produzione del cemento convenzionale è di circa 110 kWh/tonnellata. Di questa quantità, circa il 30% viene utilizzato per la preparazione delle materie prime, mentre circa il 40% è dedicato alla fase di macinazione finale. Il prodotto finale di questo processo viene stoccato in silos che ne evitano il contatto con l'umidità nell'aria, da qui viene poi prelevato per procedere con la fase di imballaggio [9].

## 2.2. Composizione del clinker

La composizione chimica del clinker è solitamente espressa come percentuale in peso di ossidi, dove normalmente per il cemento Portland i più importanti sono CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> che contano per più del 95% del Lime Saturation Factor (LSF) [10]. LSF è il rapporto tra CaO e SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>5</sup>. Il clinker con un LSF vicino o oltre 1,0 indica la probabilità della presenza di calce libera, ciò comporterà una combustione elevata del clinker e quindi difficoltà nella macinazione.

Un valore elevato di LSF fa sì che la calce libera (CaO) non si combini con questi ossidi, rimane come calce libera, un eccesso di calce libera porta a effetti indesiderati come un aumento del tempo di presa, difficoltà nella molatura del clinker, espansione del volume e riduzione della resistenza del cemento. LSF è solitamente compreso tra lo 0,93 e lo 0,97 per il clinker di cemento Portland al fine di ottenere un buon equilibrio delle proprietà del cemento e una buona lavorabilità

---

<sup>5</sup>  $LSF = \frac{CaO * 100}{2,8SiO_2 + 1,8Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3}$

Durante tutta la procedura, il forno deve essere mantenuto a temperature stabili in ogni parte del sistema, al fine di convertire le materie prime nel forno in minerali del clinker, perché con la deviazione della temperatura, il funzionamento del forno diventa instabile e i minerali del clinker non si formano correttamente rendendo variabile le prestazioni del cemento [10]. Inoltre, un riscaldamento eccessivamente prolungato del materiale nel forno farebbe crescere i minerali nel clinker e quindi renderebbe il clinker meno reattivo, producendo una qualità scadente di cemento.

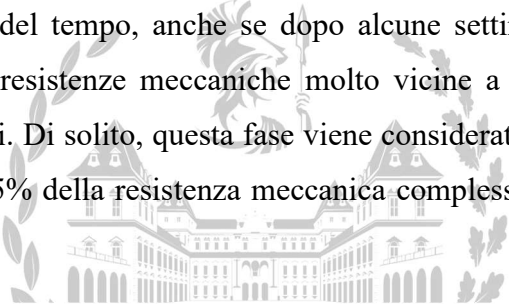
- Il costituente più importante dei clinker di cemento Portland normali è l'alite (C3S), che rappresenta il 50-70% del totale. È silicato tricalcico ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ) modificato nella composizione e nella struttura cristallina da sostituzioni ioniche. Produce la maggior parte della resistenza fino al 28° giorno. Ogni aumento del 10% nel contenuto di C3S aumenta la resistenza del cemento a 28 giorni secondo la norma EN 196 di circa 5 Mpa.
- Belite (C2S) costituisce il 15-30% dei clinker di cemento Portland normali. È silicato dicalcico ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), reagisce lentamente e migliora la resistenza successiva ( $\geq 28$  giorni).
- Aluminato (C3A) costituisce il 5-10% del clinker di cemento Portland normale; è alluminio tricalcico ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_6$ ). Rilascia molto calore, accorcia il tempo di presa e migliora la resistenza molto precoce, ma rende il cemento più suscettibile all'attacco solfatico.
- Ferrite (C4AF) costituisce fino al 5-15% dei clinker di cemento Portland normali. È un aluminoferrite tetracalcico ( $\text{Ca}_4\text{AlFeO}_5$ ). Ha scarsa influenza sulla resistenza, ma conferisce al cemento una colorazione scura.

### 2.3. Processo idratazione del cemento

Il processo di idratazione si verifica quando un composto privo di acqua reagisce con quest'ultima, generando un composto idratato. Nella sfera della chimica del cemento, l'idratazione rappresenta la reazione del cemento "secco" con l'acqua, provocando alterazioni sia dal punto di vista chimico che meccanico. Pur essendo possibile un'ossidazione parziale in presenza di umidità, l'idratazione completa richiede la mescolanza della polvere di cemento con una quantità sufficiente di acqua. Quando il cemento è mescolato con l'acqua, si attivano diverse reazioni chimiche che trasformano la sostanza da una pasta plastica facilmente modellabile a un materiale solido e resistente. Pertanto, la composizione del clinker incide direttamente sulla metamorfosi dell'intero materiale [11].

## 2.4. Presa e indurimento del cemento Portland.

Con presa si intende un processo durante il quale un conglomerato a base cementizia, come il calcestruzzo o le malte di cemento, a seguito di una serie di interazioni fisiche e chimiche tra cemento e acqua d'impasto (idratazione del cemento) perde la propria plasticità e lavorabilità e, nel giro di qualche ora, si irrigidisce. La presa è anticipata da una fase di irrigidimento dell'impasto, in cui la consistenza del materiale cresce, mantenendo intatto il suo carattere plastico. Una volta in contatto con l'acqua, le particelle di cemento Portland si disperdono nella fase liquida. Entro breve tempo dalla miscelazione, le particelle di cemento subiscono una flocculazione<sup>6</sup> e la viscosità dell'impasto aumenta. Alla fine della fase di presa, il getto mantiene la sua forma pur non avendo ancora raggiunto le proprietà meccaniche finali. Si definisce invece con "indurimento" la fase successiva dove progressivamente si sviluppano le caratteristiche di resistenza meccanica tipiche del cemento. A differenza della presa, l'indurimento continua indefinitamente nel corso del tempo, anche se dopo alcune settimane le miscele a base di cemento raggiungono già resistenze meccaniche molto vicine a quelle che possono essere raggiunte a distanza di anni. Di solito, questa fase viene considerata conclusa entro i primi 28 giorni, in quanto oltre il 95% della resistenza meccanica complessiva si è sviluppato durante questo periodo.



<b>t (days)</b>	<b>R</b>	<b>N</b>	<b>S</b>
1	0,42	0,34	0,19
2	0,58	0,50	0,35
3	0,66	0,60	0,46
7	0,82	0,78	0,68
14	0,92	0,90	0,85
<b>28</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>
90	1,09	1,11	1,18
360	1,15	1,19	1,31

Figura 6 – Percentuale di resistenza del cemento con l'andamento del tempo per 3 tipi di cemento. R: Rapid. N: Normal. S: Slow.

<sup>6</sup> La flocculazione è un processo che coinvolge la formazione di aggregati o grumi di particelle sospese in una soluzione colloidale

Durante il periodo di indurimento del cemento diversi fattori alterano il normale crescita della resistenza:

- La fatica: carichi applicati per lunghi periodi di tempo provocano una involuzione della resistenza del cemento che può raggiungere anche il 20% del totale, questa proprietà viene definita “Rush effect”.
- L’indurimento: come detto il processo di indurimento procede anche dopo i primi 28 giorni incrementando regolarmente ma asintoticamente la resistenza del cemento.
- Restringimento ed effetto creep.

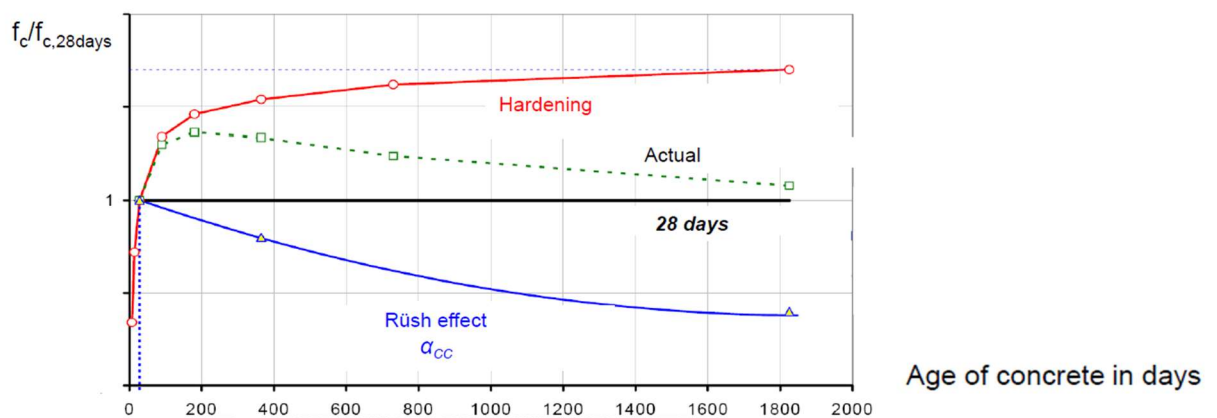


Figura 7 - fluttuazione resistenza a compressione cemento con il passare del tempo

## 2.5. Porosità e permeabilità del cemento

Tutti i meccanismi di trasporto menzionati sono correlati alla presenza e alla struttura dei pori presenti all’interno del calcestruzzo. A tal proposito è importante individuare e descrivere i tipi di porosità prevalente ed evidenziarne le caratteristiche peculiari. Le porosità possono essere suddivise sulla base delle loro dimensioni. La IUPAC<sup>7</sup> le classifica come segue:

- micropori:  $d < 2$  nm;
- mesopori:  $2 < d < 50$  nm;
- macropori:  $d > 50$  nm

<sup>7</sup> IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

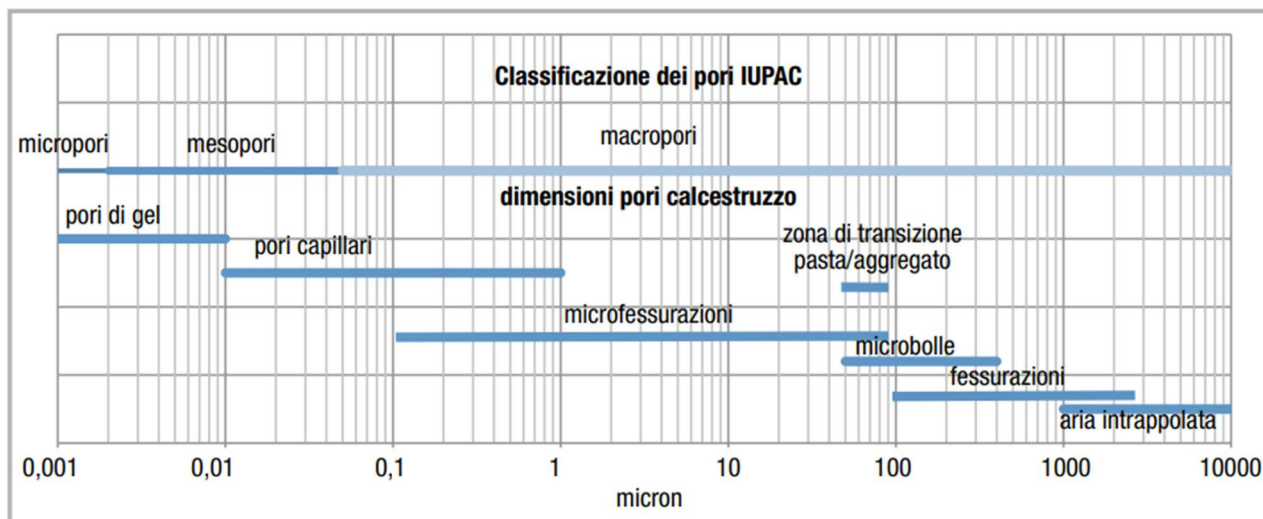


Figura 8 - Classificazione dei pori

Per quanto riguarda il cemento si evidenziano, invece: cavità gel, pori capillari, macropori, fessure e vuoti d'aria. I vuoti di dimensioni nanometriche (1-10 nm) sono riconosciuti come piccole cavità gel, che costituiscono le aperture presenti nel gel di C-S-H. Il gel colloidale rappresenta il componente principale della miscela di cemento ed è responsabile della robustezza e della sua microstruttura. Le piccole cavità gel corrispondono a circa il 28% del volume del gel, ma sono completamente trascurabili per quanto riguarda la robustezza meccanica e la longevità del cemento, poiché non consentono il passaggio degli agenti corrosivi. I canali capillari sono comunemente collegati ai mesocanali, con un diametro generalmente compreso tra 10 e 50 nm, ma si estendono fino a 300-500 nm e possono quindi essere catalogati come pori di grandi dimensioni. Questi sono principalmente presenti nella pasta cementizia e nell'interfaccia aggregato/pasta di cemento. Possono essere interconnessi tra loro e permettono il passaggio di fluidi attraverso l'assorbimento capillare. Il volume dei pori capillari si riduce con il grado di idratazione ovvero con la stagionatura e con il diminuire del rapporto a/c. Una minor porosità capillare migliora sia lo sviluppo delle resistenze meccaniche che la resistenza all'ingresso degli agenti aggressivi. I macropori sono vuoti di diametro mediamente superiore a 50 nm. I macropori sono in genere costituiti dai pori capillari più grandi e dai vuoti formati dall'aria aggiunta o intrappolata. Per aria inglobata si intende sia quella introdotta volontariamente mediante additivi chimici (aggiunta), sia quella che si viene a formare durante la miscelazione (intrappolata). Le bolle d'aria generate con l'introduzione di additivi aeranti hanno in genere forma sferica, dimensioni di 50-200  $\mu\text{m}$ , sono particolarmente stabili e migliorano la durabilità del calcestruzzo ai cicli di gelo-disgelo. L'aria intrappolata ha invece forma irregolare e non porta alcun beneficio al calcestruzzo, anzi.

La permeabilità di un fluido attraverso un solido poroso diventa possibile solo se i pori sono tra loro connessi. Nel caso del calcestruzzo, ed in particolare della sua permeabilità all'acqua, la porosità è discontinua, e quindi l'impermeabilità, è assicurata solo al di sotto di una certa soglia della porosità capillare: questa corrisponde, per ogni determinato valore di  $a/c^8$ , ad un certo grado di idratazione a raggiungibile dopo un determinato tempo di stagionatura. I dati indicano che più elevato è  $a/c$ , più lungo deve essere il tempo di stagionatura perché il calcestruzzo diventi impermeabile: per esempio, con  $a/c$  di 0.55 occorrono 28 giorni per conseguire l'impermeabilità del calcestruzzo; se però si adotta un rapporto acqua-cemento di 0.45 è sufficiente appena una settimana per raggiungere lo stesso obiettivo; d'altra parte, con  $a/c$  molto elevato (0.70) non è mai possibile conseguire l'impermeabilità del calcestruzzo.

## 2.6. Proprietà meccaniche dei sistemi a base cemento Portland

L'analisi delle proprietà meccaniche dei materiali composti da cemento gioca un ruolo fondamentale nella progettazione sostenibile delle strutture in calcestruzzo e costituisce un elemento chiave nelle valutazioni delle prestazioni dei sistemi cementizi. Un obiettivo prioritario nella ricerca e nello sviluppo di nanocompositi a base di cemento è l'ottimizzazione delle caratteristiche ingegneristiche mediante la manipolazione della nanostruttura. Un breve esame dei fattori che influenzano la resistenza meccanica e l'elasticità delle paste di cemento Portland emerge quindi come un punto di interesse significativo per gli approfondimenti nel campo della nanoscienza e della tecnologia del cemento.

La resistenza meccanica rappresenta una delle principali caratteristiche dei materiali a base di cemento e assume un ruolo cruciale per gli ingegneri progettisti. Diversi fattori, come la resistenza alla compressione, esercitano un'influenza rilevante. Concentrandosi sui parametri microstrutturali, la porosità emerge come il principale determinante della resistenza a compressione di un conglomerato cementizio. La misurazione precisa della porosità è un argomento dibattuto. Oltre alla porosità, la resistenza meccanica è modulata dalla proporzione relativa tra materiale cristallino denso e materiale poco cristallino e poco denso. Di conseguenza, i materiali con la massima resistenza meccanica sono quelli con una proporzione più elevata di materiale cristallino denso, riducendo così la porosità. Un grafico logaritmico resistenza-porosità è utilizzato per illustrare questo concetto in relazione a tre tipi di sistemi cementizi.

---

<sup>8</sup>  $a/c$ : Rapporto tra acqua e cemento all'interno del cemento

La curva di tipo A-B rappresenta una pasta di Cemento Portland normale. La curva di tipo C-D illustra il materiale contenente prevalentemente fasi cristalline dense, ottenute mediante autoclavaggio<sup>9</sup>. Le linee A-B e C-D si intersecano a circa il 27% di porosità. La resistenza è superiore per il materiale di tipo A-B rispetto a quello di tipo C-D a valori di porosità superiori al 27%, mentre è inferiore per il materiale di tipo A-B a valori di porosità inferiori. Il materiale altamente denso, cristallino e sottoposto a pressatura a caldo si trova sulla linea C-D sopra la linea A-B, all'estremità a bassa porosità e con il valore di resistenza più elevato. Si ipotizza che ciò sia correlato al tipo di legame tra i cristalliti all'interno del materiale compatto. Pertanto, emerge chiaramente come l'influenza della porosità sulle proprietà meccaniche di un conglomerato cementizio possa essere controbilanciata dall'effetto del tipo di particelle [12].

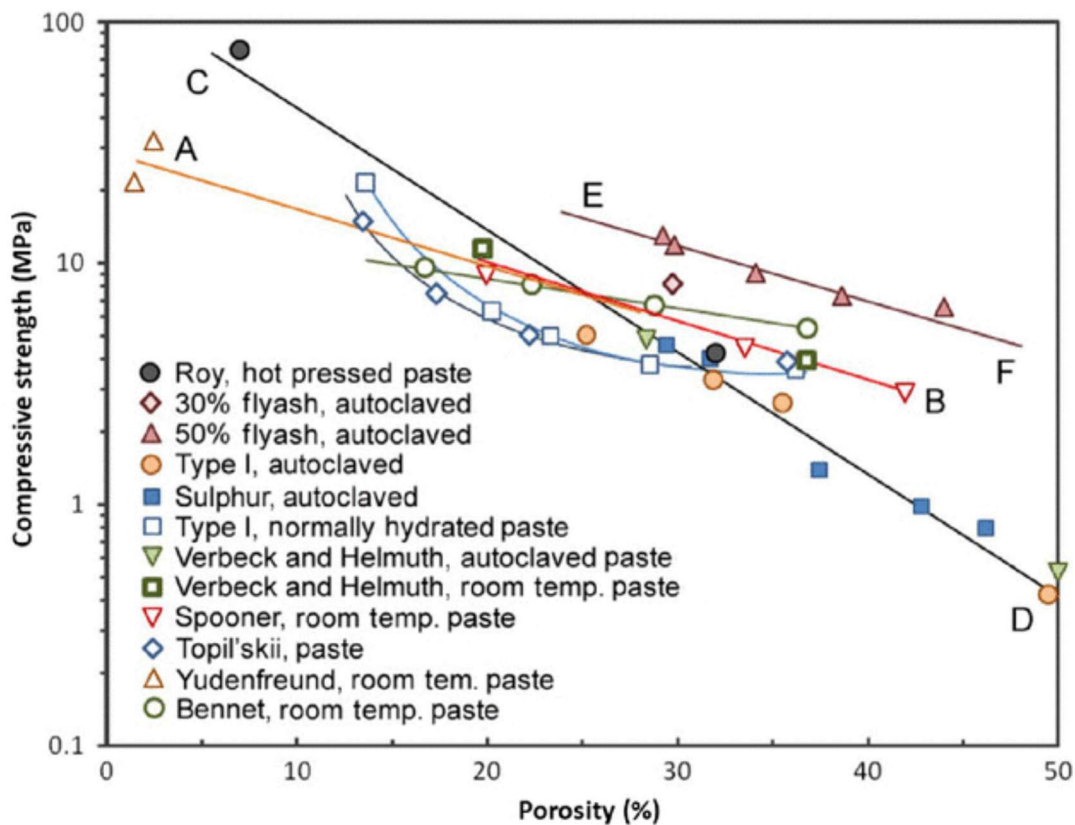


Figura 9 - Curve porosità/resistenza a compressione

<sup>9</sup> L'autoclavaggio è un processo utilizzato nella produzione di materiali cementizi, come il cemento. Si tratta di una tecnica di indurimento accelerato dei materiali attraverso l'applicazione di calore e pressione in un'autoclave, una camera a pressione elevata.



### 3. Allotropi carboniosi

#### 3.1. Nanotubi di Carbonio

Il carbonio è uno degli elementi più diffusi sulla Terra e si trova sia come elemento nativo che in numerosi composti. Esso può manifestare tre forme di ibridazione:  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ , coordinando rispettivamente con quattro atomi (angoli di legame di  $109,5^\circ$ ), tre atomi ( $120^\circ$ ) e due atomi ( $180^\circ$ ). A causa della sua configurazione elettronica, l'ionizzazione completa del carbonio è termodinamicamente svantaggiosa, mentre la sua elettronegatività favorisce la formazione di legami covalenti [13]. In natura, il carbonio si presenta in due forme allotropiche principali: la grafite<sup>10</sup> e il diamante<sup>11</sup>, che differiscono, oltre che per le caratteristiche fisicomeccaniche, per il processo di genesi. Nel corso dell'ultimo secolo, la ricerca ha portato alla scoperta di numerose altre forme allotropiche, come i fullereni caratterizzati da particelle di forma sferiche; il grafene, un singolo piano di atomi di carbonio [13] e i nanotubi di carbonio<sup>12</sup>, così chiamati per la loro struttura tubolare. La scoperta dei CNT è attribuita allo scienziato giapponese Sumio Iijima, che fu il primo a osservare la struttura dei nanotubi di carbonio [14]. Tuttavia, la prima menzione dei nanotubi di carbonio nel Journal of Physical Chemistry risale solo al 1952 [15]. Questa tardiva scoperta fu probabilmente causata dalla mancanza di attrezzature tecnologicamente sufficienti a supportare studi in questo ambito, l'invenzione del microscopio elettronico del 1939 contribuì sicuramente all'ambito alla caratterizzazione morfologica dei filamenti di carbonio.

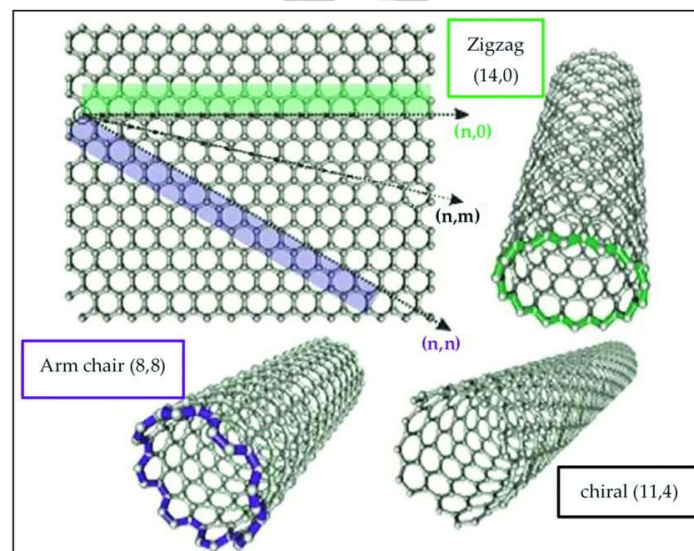


Figura 10 - Metodi di arrotolamento del grafene per ottenere CNT

<sup>10</sup> Struttura esagonale con ibridazione  $sp^2$

<sup>11</sup> Struttura cubica con ibridazione  $sp^3$

<sup>12</sup> I nanotubi vengono comunemente anche detti CNT

La formazione di un nanotubo avviene tagliando un nastro di base perpendicolare  $\vec{C}$  nel foglio e arrotolandolo [16], come illustrato nella Figura 10.

Va notato che le superfici curve dei nanotubi di carbonio, sono il risultato di una struttura mista  $sp^2$ - $sp^3$  degli orbitali del carbonio.

I nanotubi di carbonio possono essere suddivisi in due principali categorie, come mostrato nella Figura 11:

- nanotubi di carbonio a parete singola (SWCNT), composti da un singolo foglio di grafene avvolto su sé stesso in una forma tubolare;
- nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT), in cui due o più tubi concentrici sono formati da fogli di grafene avvolti coassialmente l'uno sull'altro.

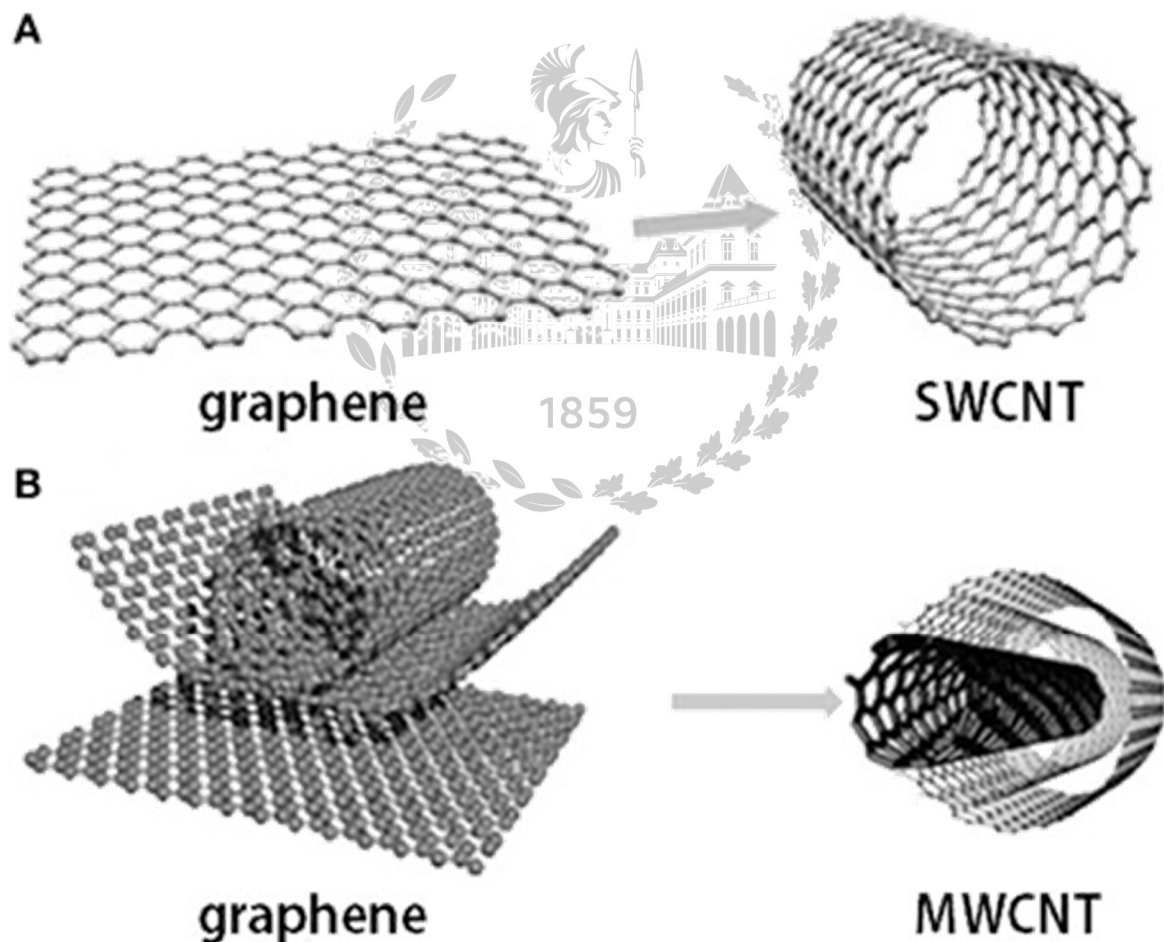


Figura 11 - Composizione di nanotubi SWCNT e MWCNT

I SWCNT hanno generalmente un diametro compreso tra 0,7 e 2 nm e una lunghezza variabile da pochi micron a millimetri. A seconda della direzione in cui il foglio di grafene viene

arrotolato, è possibile ottenere diverse chiralità<sup>13</sup>, che insieme al diametro influenzano la conducibilità elettrica del nanotubo. La Figura 10 mostra le diverse chiralità dei SWCNT, dove una configurazione "armchair" di CNT presenta sempre una conducibilità elettrica simile a quella dei metalli, mentre le configurazioni "chirale" e "a zigzag" possono essere semiconduttori o conduttori metallici [13].

I nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT) possono essere generalmente descritti come tubi concentrici multipli di strati di grafene arrotolati. Tuttavia, in alcuni casi rari, alcune strutture somigliano a un rotolo di pergamena [17], in cui il singolo foglio di grafene è arrotolato a spirale su sé stesso in una configurazione che può essere spiegata con il modello della pergamena. A causa dell'interazione di Van der Waals tra gli strati di grafene, la distanza tra i tubi concentrici che compongono un MWCNT è la stessa presente tra gli strati atomici della grafite. Anche se i MWCNT sono formati da diversi SWCNT concentrici, tutti i MWCNT possono essere considerati conduttori metallici.

### 3.1.1. Sintesi dei nanotubi

Negli ultimi anni, la produzione e la ricerca hanno avuto un notevole incremento per quanto riguarda i nanotubi di carbonio e sembra che questa tendenza non tenda a fermarsi, questa continua crescita ha portato a considerare diversi metodi di sintesi per i nanotubi di carbonio.

Le tecniche che vedremo in seguito dell'arco elettrico e di ablazione laser hanno il vantaggio di far crescere i CNT con una qualità superiore rispetto a quelli ottenuti attraverso il metodo di Chemical Vapour Deposition (CVD). Tuttavia, l'utilizzo dell'arco elettrico e l'ablazione laser devono fare i conti con limitazioni nella produzione di CNT a causa delle difficili condizioni di reazione. Ad esempio, sono necessarie condizioni di vuoto ad alta temperatura che rendono tali processi complessi e costosi. Inoltre, gli elettrodi e i bersagli di grafite devono essere continuamente sostituiti durante la sintesi. Le caratteristiche generali, condizioni operative, vantaggi e svantaggi dei diversi processi sono riportati nella Tabella 1.

---

<sup>13</sup> Nel contesto dei nanotubi di carbonio, la chiralità si riferisce all'orientamento degli esagoni di carbonio sulla superficie del tubo. La chiralità di un nanotubo di carbonio è determinata dall'angolo chirale, che rappresenta l'angolo tra la direzione del vettore di traslazione e l'asse del tubo.

Tabella 1 - Paragone tra le tecniche per la produzione di Nanotubi

<b>Metodo</b>	<b>CVD</b>	<b>Arco elettrico</b>	<b>Ablazione laser</b>
<i>Principio</i>	Decomposizione del precursore dei CNTs su di un catalizzatore metallico	Sublimazione della grafite in un flusso di gas inerte o in un letto liquido, crescita dei CNT sugli elettrodi.	Sublimazione del bersaglio di grafite sotto l'azione del laser
<i>Temperatura [°C]</i>	Circa 3000	Circa 3000	500 - 1200
<i>Pressione[atm]</i>	Tra 0,07 e 10, in condizioni di vuoto assoluto	Tra 0,25 e 1, in condizioni di vuoto assoluto	Tra 1 e 10
<i>Vantaggi</i>	CNTs di buona qualità	CNTs di ottima qualità	Facilmente scalabile
<i>Svantaggi</i>	Difficilmente scalabile	Difficilmente scalabile, costoso	CNTs contenenti impurezze

### 3.1.1.1. Chemical Vapour Deposition (CVD)

Uno dei principali vantaggi del processo CVD rispetto alle vie sintetiche che vedremo in seguito è la maggior scalabilità a livello industriale, non dover raggiungere e mantenere temperature così elevate rende questo processo il più utilizzato.

È interessante osservare come la CVD sia stato il primo processo storicamente impiegato per la sintesi di nanotubi [13] come sottoprodotto della sintesi di nano-fibre di carbonio. Analogamente ai processi ad elevata temperatura, la CVD necessita della presenza di particelle metalliche come catalizzatori per avviare la sintesi. Vengono impiegati catalizzatori a base di metalli di transizione, come Fe, Ni e Co, per frammentare l'idrocarburo gassoso in idrogeno e carbonio. Questo processo è seguito dalla dissoluzione del carbonio nelle nanoparticelle metalliche fino a quando la solubilità del carbonio raggiunge il limite, causando la precipitazione del carbonio disciolto. Quest'ultimo si estende all'esterno assumendo la forma di una rete cilindrica cristallizzata. Nel corso della crescita dei CNT, le particelle metalliche possono radicarsi alla punta, come mostrato nella Figura 12.

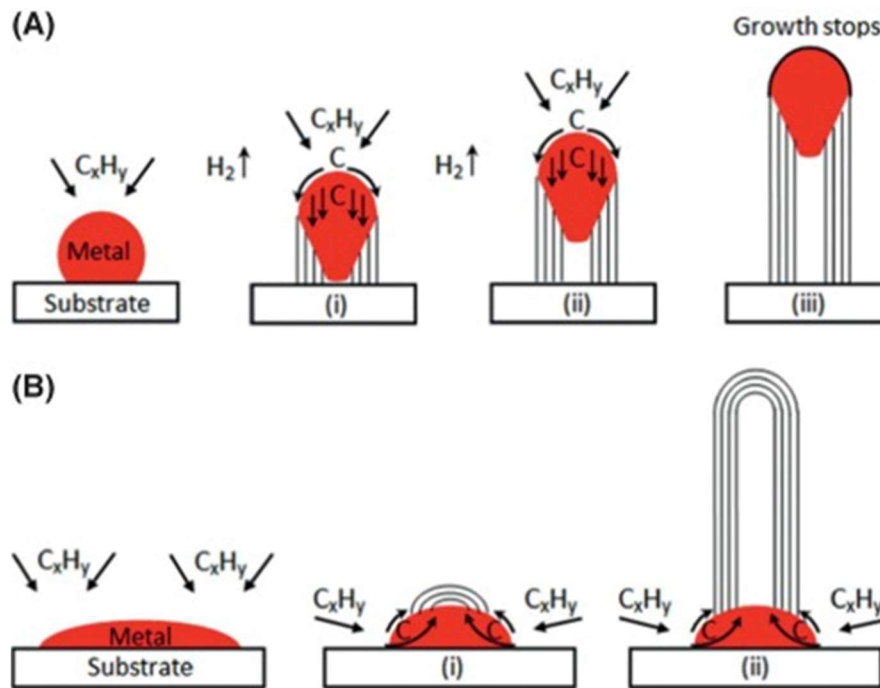


Figura 12 - Meccanismo creazione CNT - A dalla punta B dalla base

Il catalizzatore metallico può essere applicato come uno strato sottile direttamente sulla superficie di un substrato, generalmente in silice. A temperature comprese tra 600 e 1200 °C, durante la sintesi dei nanotubi di carbonio (CNT), lo strato sottile si trasforma in nano-agglomerati metallici. Un approccio alternativo consiste nell'utilizzare un vettore gassoso per introdurre il catalizzatore insieme al precursore del carbonio, spesso sotto forma di composto organometallico o ossido metallico. Durante il processo a temperatura elevata, il composto metallico subisce riduzione, formando atomi metallici che si aggregano e reagiscono con il carbonio per generare i CNT.

È importante notare che il diametro del nanotubo è influenzato dalle dimensioni della particella metallica che funge da catalizzatore per la crescita. Le particelle metalliche rimangono intrappolate all'interno dei CNT formati, sia nella parte superiore (lontano dal substrato) sia alla base (adiacente al substrato), a seconda della forza di adesione tra le particelle di catalizzatore e il substrato.

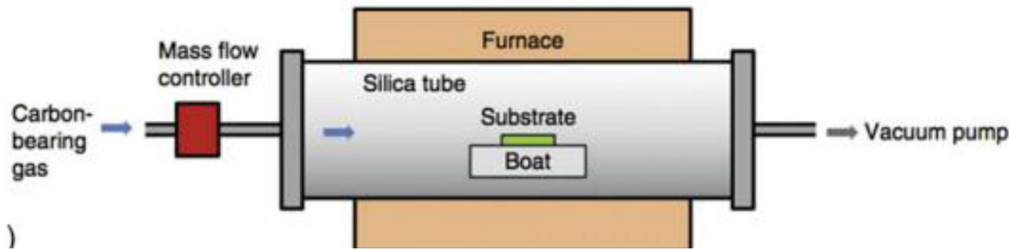


Figura 13 - Apparato di crescita per CNT

Il processo di avvio della crescita dei nanotubi coinvolge il trasporto del precursore di carbonio, come acetilene, etilene, etanolo, metano o canfora, nel reattore attraverso un gas inerte come azoto o argon, talvolta con l'aggiunta di gas reattivi come idrogeno o ammoniaca per agevolare la rimozione del carbonio amorfo depositato come sottoprodotto, come schematizzato in Figura 13. Il substrato di silice, dove ha luogo la crescita dei CNT, è posizionato nella zona più calda del processo di deposizione e viene riscaldato a temperature comprese tra 600 e 1200 °C. Il cracking termico del precursore di carbonio genera specie reattive di carbonio, che si depositano sulle particelle metalliche interagendo con esse, permettendo così la crescita dei CNT [13]. La formazione di nanotubi singoli o multipli è determinata dalle dimensioni del catalizzatore metallico, con particelle di pochi nanometri che favoriscono la formazione di nanotubi singoli, mentre particelle di dimensioni superiori a 10 nm favoriscono la formazione di nanotubi multipli.

### 3.1.1.2. Chemical Vapour Deposition, tecniche alternative

Oltre ai più comunemente utilizzati idrocarburi come precursori, i nanotubi di carbonio (CNT) possono essere generati da altri composti contenenti carbonio, come l'anidride carbonica, i polimeri e la canfora. L'impiego dell'anidride carbonica contribuisce alla mitigazione dell'effetto serra, mentre l'utilizzo di rifiuti plastici e canfora promuove il riciclo dei rifiuti e l'efficienza energetica. La CO<sub>2</sub> supercritica<sup>14</sup> è stata con successo utilizzata come precursore di CNT in presenza di magnesio a 1000 °C e 10 kbar [18]. I metalli alcalini, come Li e Na, sono stati impiegati come agenti riducenti per i CNT cresciuti con la CO<sub>2</sub> a 600-750 °C. La plastica rappresenta ad oggi, uno dei prodotti di scarto più generati, la pirolisi catalitica di polimeri come il polipropilene e il poliacrilonitrile, è stata utilizzata per sintetizzare i CNT. A titolo di esempio, uno specifico processo di pirolisi del polipropilene in due fasi è stato indagato per la produzione di CNT [19]. In questo procedimento particolare, 0,1 g di ferrocene sono stati inseriti in un reattore di quarzo e gassificati, seguiti da 2,0 g di polipropilene già posizionato in un'altra

<sup>14</sup> La CO<sub>2</sub> supercritica è uno stato della CO<sub>2</sub> (anidride carbonica) che si verifica quando è sottoposta a condizioni di temperatura e pressione superiori al suo punto critico.

sezione del reattore, pirolizzato a 450 °C. Infine, la temperatura viene incrementata a 800 °C per consentire la crescita dei CNT. Argon e idrogeno gassosi vengono convogliati nel reattore. In un diverso studio, la pirolisi del polipropilene non produce solo CNT, ma genera anche idrogeno. In questo processo a due fasi, come illustrato nella Figura 14, il polipropilene è inizialmente soggetto a pirolisi in un reattore a vite catalizzato da zeolite HZSM-5, prima che i prodotti liquidi condensati dai vapori risultanti si decompongano in un reattore a letto mobile catalizzato da nichel.

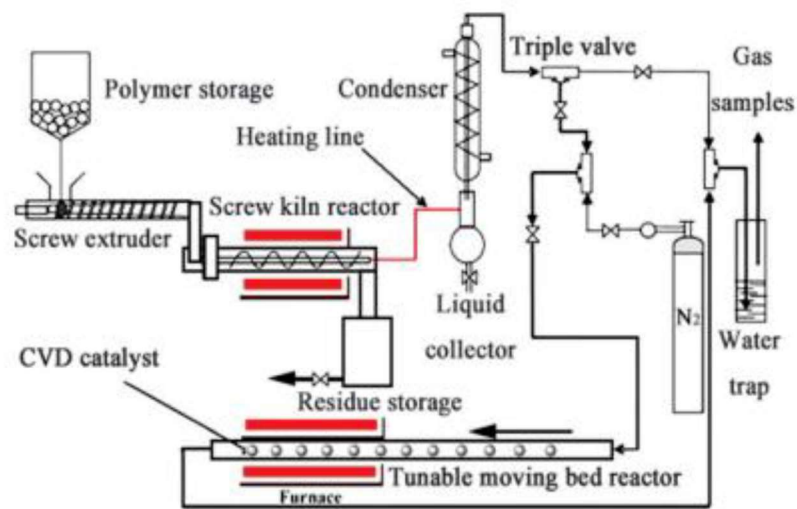


Figura 14 - Schema dei reattori prima della sintesi dei CNT

### 3.1.1.3. Arco elettrico

Questo approccio impiega una scarica ad arco elettrico generata tra due elettrodi di grafite posti frontalmente e separati da 1 mm, all'interno della camera dello strumento (Figura 15). Questa procedura avviene in un ambiente inerte, sotto una pressione parziale di He o Ar (solitamente intorno 600 mbar).

La scarica elettrica produce una corrente continua da 50 a 120 A, alimentata da un potenziale di circa 30 V, portando a temperature estremamente elevate, che causano la sublimazione della grafite. Gli atomi di carbonio espulsi formano un plasma e si depositano sul catodo. La regione del plasma raggiunge temperature estremamente elevate, vaporizzando il carbonio e consumando l'elettrodo.

Per mantenere una distanza costante tra i due elettrodi di carbonio, è necessario spostare continuamente l'anodo. Anche se inizialmente sviluppata per sintetizzare il fullerene, si è poi



scoperto che l'aggiunta di una piccola quantità di metalli di transizione nell'anodo funge da catalizzatore per la sintesi di CNT [13]. Pertanto, è importante sottolineare che la presenza di catalizzatori metallici, come Fe, Ni, Co o loro leghe [20], è sempre necessaria per catalizzare la crescita dei CNT, indipendentemente dalla tecnica di deposizione. Al termine della crescita, le particelle metalliche si trovano di solito sulle punte dei nanotubi o alla loro base.

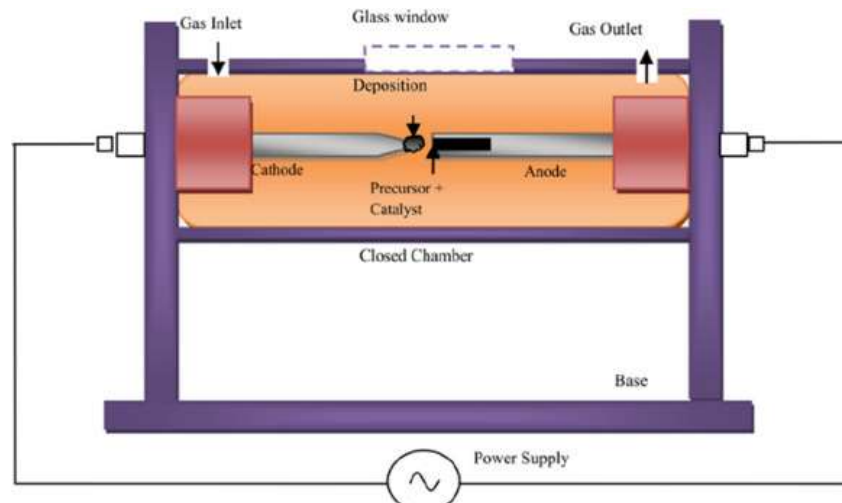


Figura 15 - Cella per produzione di CNT con arco elettrico

Ricerche più moderne stanno cercando di sostituire l'ambiente sottovuoto con fluidi differenti, quali etanolo o acqua deionizzata, che possano funzionare come mezzo. Per la produzione di CNT, sono stati utilizzati elettrodi di acciaio inossidabile, substrati di silicio e catalizzatori in rete di nichel, con etanolo come precursore del carbonio. Un sistema di scarica ad arco multi-elettrodo senza catalizzatore, immerso in acqua deionizzata, è stato sviluppato per la produzione di CNT. La resa di MWCNT usando questo sistema è stata riportata come notevolmente superiore rispetto agli elettrodi a plasma singolo, e la purezza è stata migliorata.

#### 3.1.1.4. Ablazione laser

L'ablazione laser è un procedimento che sfrutta gli stessi principi di quello ad arco elettrico. In questo caso, per raggiungere temperature sufficientemente alte perché avvenga la sublimazione della miscela di grafene + catalizzatore metallico<sup>15</sup> si utilizza un laser. Il processo viene condotto in un reattore a tubo di quarzo riscaldato da una fornace per raggiungere una temperatura intorno ai 3000°C in atmosfera di Elio oppure Argon. Il flusso di gas favorisce la deposizione degli atomi di carbonio e delle particelle di catalizzatore su un reattore a bassa

<sup>15</sup> I catalizzatori più comunemente utilizzati sono Ferro e Nichel



temperatura. Variando sia la temperatura di raffreddamento del reattore e la portata del gas, è possibile controllare la crescita dei nanotubi [13].

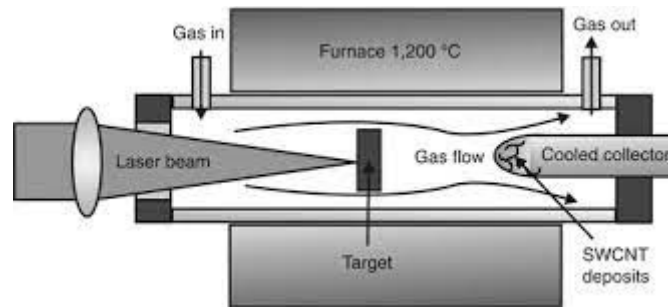


Figura 16 - Processo di ablazione laser

### 3.1.2. Proprietà meccaniche

I nanotubi in carbonio posseggono proprietà meccaniche eccezionali, dovute principalmente ai legami  $\sigma$  tra gli atomi di carbonio e grazie alla loro forma tubulare che ne incrementa ulteriormente la resistenza in direzione assiale. Il loro largo utilizzo come rinforzanti in materiali compositi è giustificato da valori di durezza superiori a quello del diamante ed elevati valori del modulo di Young<sup>16</sup> e resistenza a trazione. Sia i dati sperimentali che i calcoli teorici hanno mostrato che il modulo di Young dei SWCNT dipende dal diametro dei tubi. Il valore più alto di modulo di Young si ha per tubi aventi diametro tra 1 e 2 nm (1TPa). In questo caso si hanno delle differenze a seconda che i fogli di grafene siano “arrotolati” singolarmente o su strati multipli. I MWNT hanno valori di modulo più elevati a causa delle interazioni tra i tubi [21]. In seguito ad una sollecitazione meccanica si ha una rottura del tubo più debole del fascio e si ha una redistribuzione del carico che genera un aumento della deformazione fino alla rottura del secondo più debole. Questo meccanismo a cascata abbatte il valore della resistenza a trazione.

La struttura cava e la geometria dei CNT influenzano i modi di frattura e deformazione degli stessi, permettendo la sopportazione di carichi elevati, con la possibilità di evitare la frattura fragile. Un'altra proprietà di grande rilievo è la capacità dei CNT di resistere ad alti livelli di deformazione plastica senza arrivare a frattura; i nanotubi possono sopportare una deformazione assiale del 16%. Seppur l'utilizzo dei nanotubi di carbonio come materiale di rinforzo nei compositi può determinare un aumento della resistenza meccanica del sistema nel

<sup>16</sup> Modulo di Young dell'ordine di qualche TPa, fino a 4TPa

suo complesso, bisogna oltrepassare le criticità del processo di dispersione all'interno della matrice dovute alla loro scarsa bagnabilità dipendente dall'elevato numero di interazioni di Van der Waals che ne limita le potenzialità in molte applicazioni.

### 3.2. Grafene

Il grafene è costituito da uno strato monoatomico di atomi di carbonio disposti secondo una struttura cristallina a celle esagonali (Figura 17). Tale configurazione ha conformazione planare e pertanto, lo strato monoatomico si presenta come un materiale bidimensionale. I fogli di grafene in natura sono “impilati” l'uno con l'altro nella grafite [22]. Il grafene, i cui atomi di carbonio sono ibridizzati  $sp^2$ , può essere considerato come la struttura di base per la costruzione di tutti gli altri materiali grafiteici noti come il fullerene (0D), i nanotubi di carbonio (1D), la grafite (3D), come mostrato in Figura 17.

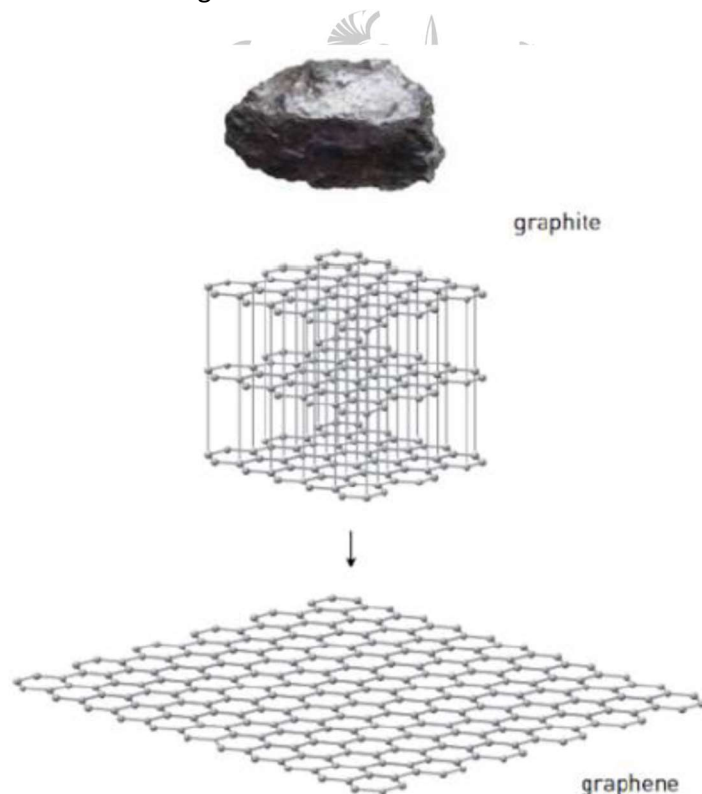


Figura 17 - Struttura del Grafene

In prima battuta si riteneva che questo materiale potesse essere studiato solo dal punto di vista teorico visto che si riteneva che non potesse esistere allo stato isolato, poiché termodinamicamente instabile rispetto alla formazione di strutture curve, come i fullereni o i nanotubi. La sua effettiva scoperta fu ad opera di Geim e Novoselov, che con un'idea tanto

semplice quanto corretta riuscirono ad isolare un singolo strato di atomi di carbonio isolando un foglio di grafene sfogliando meccanicamente con del nastro adesivo dei residui di grafite.

Quando, nel 2004, fu realizzato il primo dispositivo basato su di un singolo strato di grafene fu finalmente possibile validare sperimentalmente le predizioni teoriche sulle sue proprietà ed i risultati di queste sperimentazioni a tutt'oggi non smettono di stupire consentendo di pensare che questo materiale avrà un ruolo centrale nel progresso scientifico e tecnologico dei prossimi anni. Da un punto di vista chimico-fisico tutte le eccellenti proprietà del grafene sono dovute al legame fra gli atomi di carbonio ibridizzati  $sp^2$  e arrangiati nello spazio secondo la struttura esagonale a nido d'ape [22].

### 3.2.1. Sintesi del grafene

La struttura cristallina della grafite è costituita da strati sovrapposti di grafene tenuti insieme da legami interpiano di tipo Van der Waals, che rendono la grafite facilmente sfaldabile in direzione parallela al piano cristallino applicando forze contenute nell'ordine dei  $300 \text{ nN/mm}^2$ . Per la separazione possono essere utilizzate diverse tecniche principalmente di due tipi: tecniche fisiche di esfoliazione meccanica e tecniche chimiche di intercalazione di opportune sostanze (acidi inorganici, sali, solventi ecc.) con successiva separazione dei piani grafenici. Complementari a queste tecniche ci sono i metodi di crescita per *Chemical Vapor Deposition* (CVD) su superfici di un adatto substrato metallico [22].

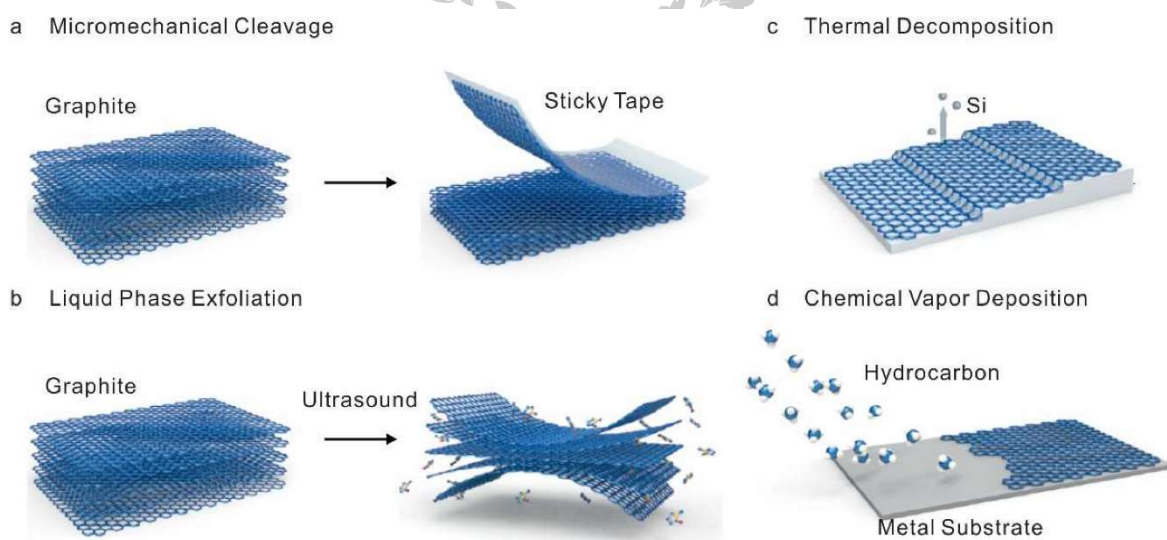


Figura 18 - Tecniche di produzione del grafene

### 3.2.1.1. Esfoliazione meccanica

È il metodo di produzione teoricamente più semplice e consiste nell'applicazione ripetuta di una forza sufficientemente grande da spezzare i legami che mantengono uniti i vari piani di carbonio, fino ad ottenerne uno singolo. I primi tentativi di attuare questa tecnica risalgono al 1998, ma divenne di dominio pubblico dopo gli esperimenti di Geim, che sfruttò del semplice nastro adesivo per sfogliare la grafite, metodo che infatti venne rinominato in seguito *scotch-tape* [Figura 19 - Scotch-tape operation. L'operazione risulta molto semplice e consiste nell'applicazione e lo scollamento del nastro adesivo da un cristallo di grafite, rimuovendo alcuni strati di materiale, il procedimento veniva ripetuto fino al raggiungimento di un singolo strato.

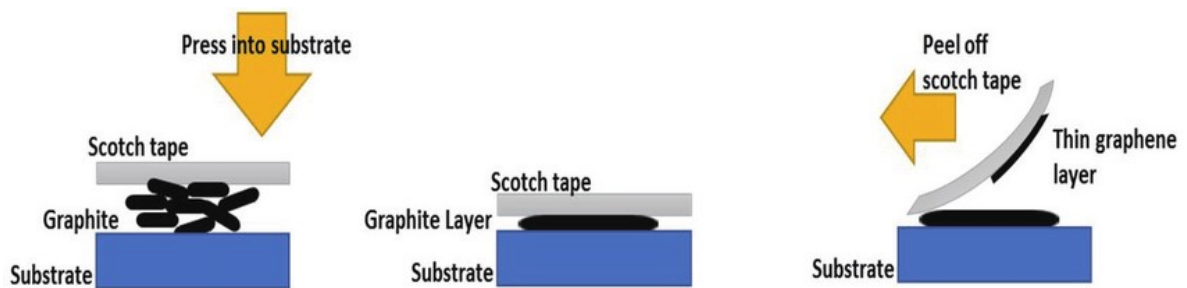


Figura 19 - Scotch-tape operation

### 3.2.1.2. Esfoliazione meccanica in fase liquida

La dispersione colloidale dei fogli di grafene può essere ottenuta attraverso l'esfoliazione della grafite in fase liquida utilizzando opportuni solventi organici (Figura 20). Tale processo di esfoliazione, stimolato dalla sonicazione, avviene grazie all'interazione del solvente con gli strati di grafene ed è favorito da solventi la cui energia superficiale è paragonabile con quella del grafene. Fortunatamente, esistono diversi solventi che soddisfano questo requisito, ad oggi lo studio preso in considerazione [23] afferma di poter raggiungere l'1% di rendimento in peso, utilizzando come solvente organico la N-metil-pirrolidone, ma che con ulteriori esperimenti si potrebbe raggiungere un'efficienza tra il 7% e il 12%. Questo tipo di dispersione ha dimostrato una notevole stabilità contro l'aggregazione per un periodo che va da settimane a mesi. Tuttavia, questi solventi possono risultare costosi e richiedono particolare attenzione nella manipolazione. Per questo motivo, si stanno esplorando solventi alternativi, con particolare attenzione rivolta all'acqua, che risulta essere più eco-compatibile.

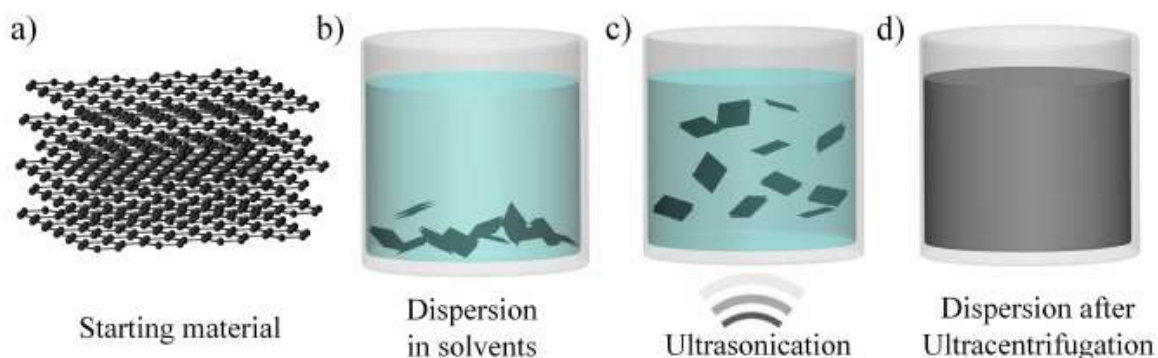


Figura 20 - Esfoliazione meccanica in fase liquida

### 3.2.1.3. Esfoliazione chimica

La seconda tipologia di tecnica di sintesi del grafene è l'esfoliazione per via chimica.

La ricerca sta tuttora studiando nuovi metodi per la separazione chimica di fogli di grafene partendo dalla grafite o da materiali chimicamente simili come l'ossido di grafite attraverso semplici reazioni chimiche oppure metodi elettrochimici.

Il metodo di Hummers e Offeman è quello più utilizzato per la produzione di ossido di grafene in laboratorio. In questo metodo l'ossido di grafene viene ottenuto dalla grafite utilizzando una soluzione di nitrato di sodio, acido solforico e permanganato di potassio [23].

Di recente sono stati sviluppati processi che non comportano l'utilizzo di acidi forti e pesanti per cercare di ottenere un prodotto più ecosostenibile. Sono stati, pertanto, sperimentati con grande successo sia metodi di riduzione di tipo chimico (mediante idrazina, idrochinone, sodio boro idruro o anche vitamina C) che metodi termici o UV che hanno prodotto materiali con conducibilità nell'ordine dei  $10^2 \text{ S cm}^{-1}$ .

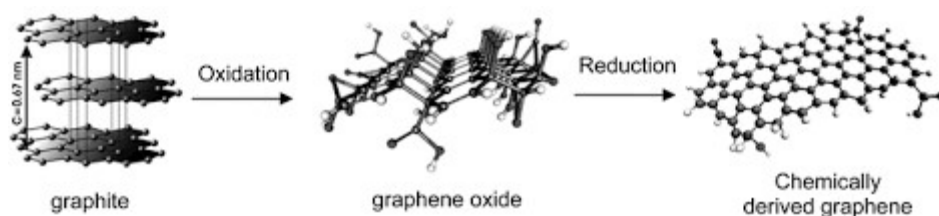


Figura 21 - Esfoliazione chimica del grafene

### 3.2.2. Proprietà meccaniche

Il grafene è caratterizzato non solo da interessanti proprietà elettroniche, ma anche da notevoli proprietà meccaniche che lo rendono estremamente apprezzabile come rinforzo nei materiali compositi, per migliorarne le qualità, in termini di leggerezza, resistenza e flessibilità. Come per le proprietà elettriche anche le eccellenti caratteristiche meccaniche sono generate dall'intreccio fra struttura cristallina e stati elettronici del grafene, in particolare dalla forza e stabilità dei legami  $\sigma$  fra gli orbitali  $sp^2$  che caratterizzano il legame degli atomi di carbonio nel piano contenente il reticolo esagonale. Il grafene teoricamente dovrebbe avere una notevole resistenza meccanica, pari a 4 volte la resistenza dell'acciaio, è anche un materiale fragile e questa fragilità, combinata con l'inevitabile presenza di difetti all'interno dei componenti quando se ne aumentano le dimensioni, non consente di produrre fogli molto grandi né di produrre oggetti di puro grafene con valori di resistenza meccanica a trazione interessanti per applicazioni strutturali. È sia rigido, che elastico (come la gomma), quindi, può essere allungato del 20-25% originale senza arrivare a rottura. Secondo i suoi scopritori vincitori del premio Nobel nel 2010, un singolo foglio di grafene (quindi un foglio alto 1 atomo) largo 1 metro quadro sarebbe capace di sostenere un peso di 4 kg, pesare 0,7 mg ed essere virtualmente invisibile.

In letteratura è stato studiato l'effetto dei difetti sulla resistenza e sulla rigidità intrinseca del grafene. È interessante notare che la resistenza e la rigidità del grafene si mantengono anche con una struttura difettosa. Una volta che, però, il materiale passa al regime di vacancy-defect<sup>17</sup>, tuttavia, la sua resistenza diminuisce significativamente. Queste notevoli caratteristiche meccaniche sono accompagnate da una estrema "leggerezza" legata sia alla presenza degli atomi di carbonio, che hanno un basso peso atomico, sia allo spessore quasi nullo, corrispondente ad un solo piano atomico.

### 3.3. Fibre di carbonio

Le fibre di carbonio per essere considerati tali devono essere filamenti costituiti per almeno il 92% in peso da carbonio. Le fibre di cellulosa rigenerate in continuo hanno iniziato a essere sviluppate e utilizzate negli anni '50 da ricercatori statunitensi per produrre le prime fibre di carbonio continue. I principali utilizzi di questa tecnologia erano in ambito aerospaziale e

---

<sup>17</sup> Il "regime di vacancy-defect" si riferisce a una situazione in cui i difetti di vuoto sono predominanti in un materiale rispetto al materiale stesso.

meccanico, da sempre alla ricerca di materiali leggeri ma tenaci. Il legame carbonio-carbonio è il più forte in natura e si prevedeva che tali fibre avrebbero fornito un valido materiale strutturale. Le fibre di carbonio continuano a essere i principali materiali di rinforzo nei compositi avanzati. Le proprietà della fibra di carbonio finale dipendono direttamente dalla selezione e dalla lavorazione dei materiali precursori, dalla formazione della fibra e dalla successiva lavorazione. Le fibre di carbonio ricavate dalla cellulosa hanno un modulo basso a causa delle loro strutture atomiche poco organizzate. Ciò è dovuto al fatto che nella cellulosa è disponibile solo il 24% circa in peso di carbonio da cui si possono formare le fibre. La rimozione degli altri elementi ha lasciato una fibra con una scarsa organizzazione atomica.

L'industria aerospaziale ha adottato i compositi in fibra di carbonio come materiale strutturale principale circa dagli anni Sessanta, quando la produzione commerciale di fibre di carbonio in poliacrilonitrile (PAN) ha raggiunto un livello di sviluppo sufficientemente, le fibre PAN sono diventate da allora le più diffuse in questa industria. Gli aerei di ultima generazione utilizzano circa 35 tonnellate di plastica rinforzata con fibre di carbonio (CFRP) per ogni aereo per ridurre il peso. Le fibre di carbonio hanno anche un ruolo importante nella riduzione dei gas serra, principalmente per 2 motivi: per la loro applicazione nell'ambito dell'energia rinnovabile, si stanno infatti installando enormi mulini a vento di circa 100 metri di diametro, che forniscono energia pulita; e per le loro applicazioni in ambito meccanico di riduzione del peso dei principali mezzi di trasporto quali aerei, treni e automobili che ne riduce le emissioni di CO<sub>2</sub>. Le fibre di carbonio possono essere suddivise in due gruppi: fibre di carbonio ottenute dalla carbonizzazione di fibre precursori e fibre di carbonio sintetizzate direttamente da gas idrocarburi, come il metano.

Le fibre di carbonio ottenute dalla carbonizzazione di fibre precursori sono classificate in base al tipo di fibra precursore utilizzata, come le fibre di carbonio a base di PAN, le fibre di carbonio a base di pece e le fibre di carbonio a base di rayon [21]. Tra queste fibre, le fibre di carbonio a base di PAN sono diventate la forma più diffusa di fibre di carbonio. Oltre il 90% delle fibre di carbonio commerciali prodotte a livello globale sono costituite da precursori di PAN.

Le fibre di carbonio sintetizzate in fase gassosa vengono realizzate sotto forma di whisker, con diametri dell'ordine di 0,5-1,5 micron e sono anche classificate in base alla loro resistenza a trazione, in:

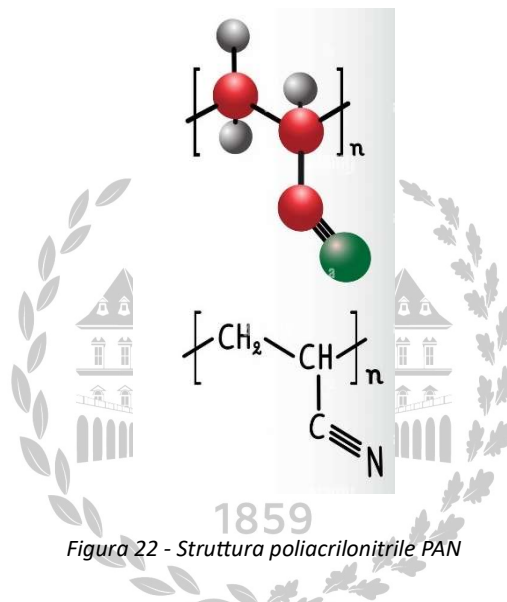
- ❖ fibre di carbonio a basso modulo (<200 GPa)
- ❖ fibre di carbonio a modulo standard (~ 230 GPa)



- ❖ modulo intermedio (~ 300 GPa)
- ❖ alto modulo (>350 GPa)
- ❖ ultra alto modulo (>600 GPa)

### 3.3.1. Fibre di carbonio prodotte da PAN

Il poliacrilonitrile (PAN) è un polimero lineare a catena lunga composto da una spina dorsale di carbonio con gruppi di carbonitrile collegati [Figura 22]. Il PAN rappresenta un ottimo punto di partenza per la produzione di fibre di carbonio perché circa il 65% in del suo peso è carbonio e questo permette di ottenere fibre con un valore in peso del 90% priva di difetti.



Il processo di produzione di fibre di carbonio a partire da precursori di PAN consiste in tre fasi principali, ovvero:

- ❖ un processo di polimerizzazione per produrre il polimero PAN dal monomero acrilonitrile
- ❖ un processo di filatura per produrre fibre di precursori di PAN
- ❖ un processo di carbonizzazione per carbonizzare le fibre precursori di PAN.

Le prestazioni e i costi delle fibre di carbonio a base di PAN dipendono dall'esecuzione di tutti e tre i processi.

Di solito si adoperava la filatura a umido in soluzione [Figura 23 – Processo di filatura ad umido], ovvero, il PAN viene disciolto nel solvente appropriato; successivamente, viene estruso e un bagno di coagulazione ha il compito di solidificare la fibra ed eliminare il solvente [21]. Una



soluzione densa contenente il 93-95% in peso di poliacrilonitrile viene disciolta in un solvente per formare una soluzione polimerica densa che viene immessa in un contenitore di stoccaggio.



Figura 23 – Processo di filatura ad umido

La soluzione è filtrata per minimizzare le impurità e passata attraverso una centrifuga. Le fibre emergono tramite piccoli fori capillari direttamente in un bagno di coagulazione contenente glicole etilenico, che estrae il solvente dalla fibra. Il controllo del tasso di rimozione del solvente regola lo sviluppo di vuoti interni o difetti nella fibra, così come la sua forma e consistenza. Dopo l'emersione dal bagno di coagulazione, la fibra attraversa varie fasi post-filatura, tra cui il lavaggio, la stiratura e l'essiccazione, durante le quali assume la sua forma finale. Questi processi, soprattutto la stiratura, sono cruciali nello sviluppo della morfologia interna delle fibre di carbonio. Nel processo di filatura a umido, il polimero si solidifica formando un gel. Le velocità relative di diffusione del solvente e del non solvente nel bagno di coagulazione influenzano la struttura della fibra. Due aspetti fondamentali della morfologia delle fibre sono la forma della sezione trasversale e la presenza di macro-vuoti, entrambi influenzati dalla rimozione del solvente.

### *Carbonizzazione delle fibre*

Consiste in una fase di ossidazione, durante la quale le fibre ossidate vengono trattate termicamente in un'atmosfera ossidativa, come l'aria, a una temperatura compresa tra 200 e 300°C, seguita da un processo di carbonizzazione, durante il quale le fibre ossidate vengono trattate termicamente in un'atmosfera non ossidante, come l'azoto, a una temperatura superiore a 1000°C.

Il PAN è costituito da circa il 67% in peso di carbonio. Questo valore è ottenuto considerando il peso dei tre atomi di carbonio rispetto al peso atomico totale del materiale. Nel processo di carbonizzazione, l'idrogeno, l'azoto e l'ossigeno, introdotti nel processo di ossidazione, vengono

rimossi dalle fibre e si ottengono fibre di carbonio, costituite dal 90% o più di carbonio in peso. Durante la lavorazione dei precursori di PAN per la produzione di fibre di carbonio, è fondamentale che le fibre siano tenute in tensione. In caso contrario, l'allineamento della struttura molecolare, indotto nel precursore di PAN dalla trafilatura, si perde e le fibre di carbonio avranno comportamenti anomali.

Il processo si articola nei seguenti step:

- ❖ Il primo passo critico nella produzione di fibre di carbonio da fibre di PAN è la ciclizzazione dei gruppi nitrilici. Questo processo è attivato termicamente ed è altamente esotermico.
- ❖ Per le successive fasi del processo produttivo è necessario che le fibre non fondano, ciò è reso possibile aggiungendo atomi di ossigeno al polimero mediante riscaldamento ad aria. Questo processo può durare anche qualche decina di minuti, ma una volta raggiunto l'8% in peso di ossigeno la fibra ha aumentato la sua temperatura di fusione a 600°C.
- ❖ La fibra stabilizzata viene carbonizzata in atmosfera inerte a temperature comprese tra 1000 e 3000°C (Figura 24), a seconda delle proprietà desiderate. Durante la pirolisi, quasi tutti i carboni inorganici (N, H, O) e non aromatici vengono eliminati.

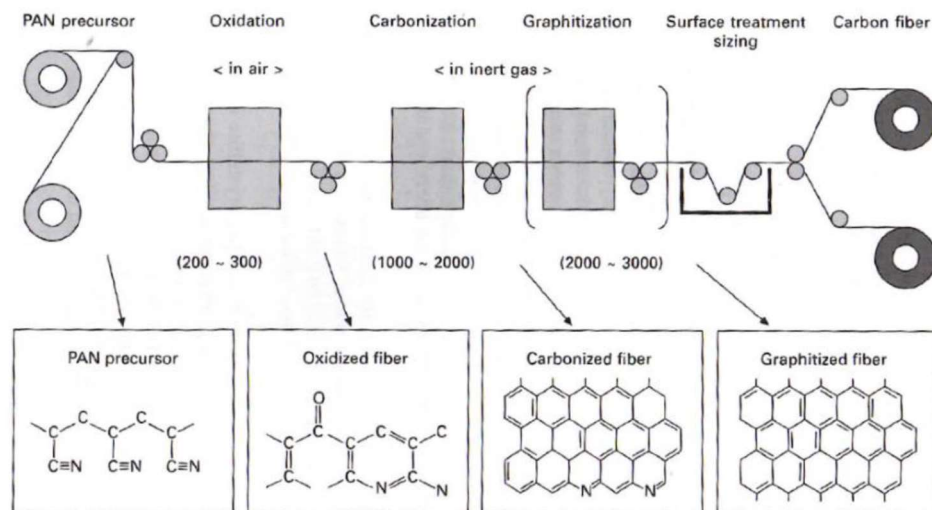


Figura 24 - Produzione delle Fibre di carbonio a base di PAN

### 3.3.2. Fibre di carbonio prodotte dalla pece

La pece non è altro che un composto di idrocarburi prevalentemente aromatici, proveniente dal processo di raffinazione del petrolio. La pece è composta per l'80-90% da carbonio, di conseguenza, fin dagli anni Sessanta, si è manifestato l'interesse a utilizzare la pece come materiale precursore per le fibre di carbonio. Sono disponibili grandi quantità di materia prima

di scarso valore. Tutti i materiali a base di pece sono costituiti da migliaia di idrocarburi aromatici insieme a catene laterali alifatiche e alifatiche più o meno cicliche. La massa molecolare dei composti poliaromatici varia tra 200 e 800, in quanto prodotto naturale presenta una notevole variabilità di caratteristiche. La pece è un solido vetroso a temperatura ambiente, ma si ammorbidisce al riscaldamento formando un liquido molto viscoso. Le peci isotrope possono rammollire in un ampio intervallo di temperature, da 40°C a 200°C. A temperature più elevate, in genere intorno ai 280°C, la viscosità è sufficientemente bassa da permettere di ottenere fibre. Dalla pece si possono produrre due tipi di fibre di carbonio:

- ❖ Fibra di carbonio a bassa resistenza (IPCF)
- ❖ Fibra di carbonio ad alta resistenza (MPCF)

I metodi di fabbricazione delle IPCF (Fibre di Carbonio a Base di Pece Isotropica) e delle MPCF (Fibre di Carbonio a Base di Pece Mesofasica) sono praticamente identici e comprendono diverse fasi, tra cui il trattamento preliminare della materia prima, la preparazione della pece, la filatura a fusione, la stabilizzazione, la carbonizzazione e la grafitizzazione<sup>18</sup>, come illustrato nella Figura 25. **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** Le impurità e i composti specifici (componenti pesanti, insolubili) presenti nelle materie prime hanno effetti negativi sulle proprietà dei precursori di pece. Pertanto, sono necessari vari trattamenti preliminari per ottenere precursori di pece con buona filabilità. Nella produzione industriale, sono comunemente impiegati trattamenti a basso costo e pratici, come il trattamento pressurizzato, la distillazione, la purificazione per estrazione, e la separazione centrifuga. Il trattamento termico in diverse condizioni è il metodo più diffuso per la preparazione dei precursori di pece. Il numero di gruppi carbonilici aromatici e il rapporto carbonio/idrogeno aumentano con il trattamento termico, segnalando significative alterazioni nella distribuzione del peso molecolare e nella struttura molecolare durante il trattamento termico. Lo stato molecolare dei precursori di pece può essere approssimativamente regolato modificando le condizioni di trattamento termico.

Successivamente, i precursori di pece possono essere trasformati in monofilamenti attraverso la filatura a fusione. Le molecole dei precursori di pece sono posizionate in modo ordinato in una dimensione attraverso l'estrusione dei precursori di pece fusi utilizzando una piastra di filatura con un piccolo diametro. La stabilizzazione mira a convertire le fibre di pece da uno

---

<sup>18</sup> La grafitizzazione è un processo termico che coinvolge il riscaldamento dei materiali carboniosi, a temperature elevate in un ambiente controllato avviene una trasformazione strutturale in cui gli atomi di carbonio si riorganizzano in una struttura cristallina più ordinata.

stato termoplastico a uno stato termoindurente attraverso reazioni ossidative, garantendo che la struttura e la forma delle fibre di pece siano.

Durante la carbonizzazione, gli atomi non carboniosi e le catene laterali dei gruppi aromatici vengono rimossi, rendendo così i legami del carbonio più aromatici. La grafittizzazione ultimo passo del processo produttivo è opzionale e viene eseguita per migliorare le proprietà meccaniche delle fibre di carbonio mediante la formazione di una struttura grafica, aumentando l'aromaticità del carbonio e migliorando l'orientamento disposto dei gruppi aromatici. Di conseguenza, le fibre di grafite presentano proprietà meccaniche e stabilità ossidativa superiori rispetto alle fibre di carbonio. La fase finale del processo include il trattamento superficiale e i processi di dimensionamento, che modificano la superficie e migliorano le proprietà interfacciali delle fibre di carbonio.

Il processo di produzione di fibre di carbonio a base di pece è complicato e lungo, e ogni fase esercita un'influenza significativa sulla qualità dei prodotti finali in fibra di carbonio.

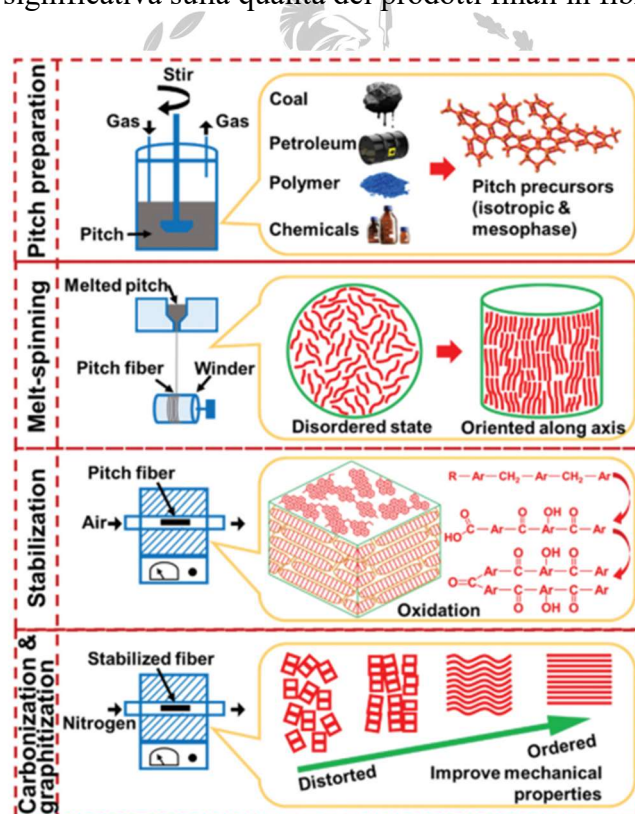


Figura 25 - Diagramma di flusso della produzione di IPCF e MPCF

### 3.3.3. Proprietà meccaniche

Le fibre di carbonio rappresentano materiali di grande interesse per numerose applicazioni industriali, tuttavia, la loro resistenza a trazione è spesso limitata dalla presenza di difetti strutturali, che possono manifestarsi sia superficialmente che all'interno della struttura della fibra. Reynolds e Sharp hanno proposto un modello teorico basato sulla resistenza al taglio dei cristalli per valutare questa limitazione, calcolando la dimensione critica dei difetti che possono compromettere la resistenza delle fibre di carbonio.

Le impurità, quali particelle estranee, sono state identificate come fattori che possono influenzare negativamente le proprietà delle fibre di carbonio. Di conseguenza, si è discusso dell'importanza di ridurre tali impurità durante il processo di produzione, mediante l'utilizzo di ambienti controllati.

Una rigorosa manipolazione del processo di produzione può portare a notevoli miglioramenti nelle proprietà delle fibre di carbonio, aprendo la strada a nuove opportunità nel campo delle applicazioni dei materiali compositi ad alte prestazioni.

L'elevata resistenza alla trazione e il modulo di Young anch'esso elevato rendono le fibre di carbonio una scelta, quanto meno considerabile per sostituire i materiali più convenzionali. La resistenza a trazione dipende dal numero e dalla dimensione dei difetti, mentre il modulo di Young è dominato dalla dimensione e dall'allineamento dei cristalli lungo la direzione della fibra. Una proprietà che distingue le fibre di carbonio da altri materiali è l'eccezionale resistenza al creep<sup>19</sup>.

Per quanto riguarda la resistenza alla compressione, i fattori dominanti sono sia la presenza di difetti che la dimensione dei cristalliti; quindi ridurre la dimensione dei cristalliti mantenendo un allineamento efficace permetterebbe di migliorare la resistenza alla compressione senza diminuire quella alla trazione [24].

## 3.4. Materiali compositi

I materiali compositi sono definiti come quei materiali ottenuti dalla combinazione di più materiali in modo da combinare le loro caratteristiche peculiari. Le due fasi che compongono il composito sono comunemente definite come matrice e rinforzo; la matrice è la fase continua

---

<sup>19</sup> Il creep è la tendenza di un materiale a fluire o deformarsi lentamente nel tempo quando è sottoposto a sforzi costanti, anche se questi sforzi possono essere inferiori alla resistenza ultima del materiale

che racchiude il riempitivo garantendo la coesione del sistema. Il riempitivo è la fase dispersa e ha lo scopo di conferire proprietà peculiari al sistema. Un esempio semplice di questa tipologia di materiali, può essere il calcestruzzo stesso, ha una fase matriciale, il cemento, e un rinforzo, l'aggregato. Le proprietà finali di un composito sono diverse da quelle dei materiali di partenza.

#### 3.4.1. Materiali cementizi con rinforzi in carbonio

Negli ultimi decenni, sono stati introdotti nell'industria delle costruzioni nuovi materiali con prestazioni eccezionali. Considerando queste nuove tecnologie, vale la pena menzionare che la nanotecnologia ha rivoluzionato diverse aree dell'ingegneria. Nel campo dell'ingegneria civile e delle costruzioni, il cemento viene utilizzato per vari scopi e la ricerca per migliorarne le prestazioni ha suscitato un crescente interesse all'interno della comunità scientifica. Oggi l'uso di diverse fibre come rinforzo per i compositi cementizi è stato ampiamente studiato.

L'obiettivo di questa ricerca è stato valutare il comportamento della pasta di cemento prodotto mediante l'aggiunta di nanotubi di carbonio, grafene e fibre di carbonio.

In generale, il calcestruzzo e in particolare il calcestruzzo con fibre di rinforzo disperse sta diventando un materiale ad alta tecnologia che fornisce prestazioni eccellenti, ma richiede una progettazione e un'esecuzione competenti.

La possibilità di lavorare con allotropi di carbonio di dimensioni diverse permette di aumentare la qualità e le caratteristiche dei prodotti esistenti e creare nuovi materiali compositi in grado di svolgere funzioni specifiche, con lo scopo di migliorare le proprietà del cemento sia dal punto di vista meccanico, come resistenza, durabilità e duttilità, sia da quello elettrico.

## 4. Dispersione degli allotropi al carbonio nella pasta cementizia

### 4.1. Tecniche di dispersione

Grazie alle loro eccezionali proprietà meccaniche, elettriche e termiche, i nanotubi di carbonio, il grafene e le fibre di carbonio sono considerati ottimi materiali di riempimento per la produzione di compositi funzionali e strutturali. Tuttavia, la produzione di tali materiali è limitata dai problemi incontrati nell'ottenere una dispersione uniforme ed efficace nella matrice, che porta a uno sfruttamento non efficace delle loro proprietà e a scarse prestazioni del materiale nel suo complesso [25].

Il raggiungimento di una corretta dispersione è una questione critica nella produzione del materiale finale. Infatti, l'aggiunta di materiale non legato alla matrice rappresenterebbe un difetto che porterebbe ad una riduzione complessiva delle caratteristiche meccaniche della matrice cementizia. La dispersione, secondo la definizione della IUPAC, si riferisce a un sistema in cui particelle distribuite di un materiale sono disperse in una fase continua di un altro materiale e questo è un aspetto chiave per migliorare le prestazioni dei materiali compositi [13]. Le tecniche attuabili per ottenere una buona dispersione si dividono in due categorie principali: quelle meccaniche dove ci si affida a forze fisiche o meccaniche come gli ultrasuoni; mentre la dispersione chimica si fonda sulla formazione di legami di varia resistenza e natura tra i materiali carboniosi e un agente chimico esterno.

Nelle attuali ricerche la quantità di carbonio, inserito in varie forme, non supera mai l'1-2% in peso parzialmente per il problema appena citato della dispersione, ma anche per il prezzo proibitivo che questi materiali hanno sul mercato, che si aggira intorno ai 50-60\$/Kg [26].

#### 4.1.1. Ultrasonificazione

Sonicazione è l'atto di applicare energia sonora per agitare particelle in un campione, con vari scopi. Le frequenze ultrasoniche ( $> 20$  kHz) sono di solito utilizzate, portando il processo ad essere anche conosciuto come ultrasonificazione. In laboratorio, viene solitamente applicata utilizzando un bagno ad ultrasuoni o una sonda ultrasonica.

La sonicazione ha numerosi effetti, sia chimici che fisici, ed è la tecnica più comunemente utilizzata per disperdere tutti i materiali carboniosi in una soluzione consiste nell'uso di una sonda o di un bagno a ultrasuoni. In un recente lavoro di dispersione ultrasonica con nanotubi di carbonio (CNT), è stata fatta una scoperta riguardante il tasso di dispersione dei CNT. Ciò

riguarda l'uso di una doppia sorgente di ultrasuoni, costituita da una sonda e un bagno ultrasonici, anziché utilizzare solo il bagno o solo la sonda ultrasonica.

La cavitazione<sup>20</sup> indotta dalle onde ultrasoniche provoca la rottura dei fasci con un'efficienza particolarmente buona nei mezzi non viscosi. I limiti principali di questa tecnologia risiedono nell'eccessivo riscaldamento della soluzione, che comporta la necessità di disporre di un apparato di raffreddamento, di solito rappresentato da semplice acqua fresca; inoltre, se gli ultrasuoni vengono utilizzati per lungo tempo o con un'energia troppo elevata, la superficie dei materiali di carbonio viene superficialmente danneggiata [26]. È necessario tenere in considerazione il fatto che, se il fluido viene lasciato fermo per troppo tempo dopo la sonicazione, i materiali carboniosi tenderanno ad aggregarsi nuovamente. Per quanto riguarda il danneggiamento dei nanotubi o del grafene, in letteratura questo effetto viene talvolta considerato come un aspetto positivo a patto che la struttura non venga compromessa, questo perché l'introduzione di difetti sulla superficie crea punti di maggiore reattività che possono migliorare l'adesione con la matrice [27].

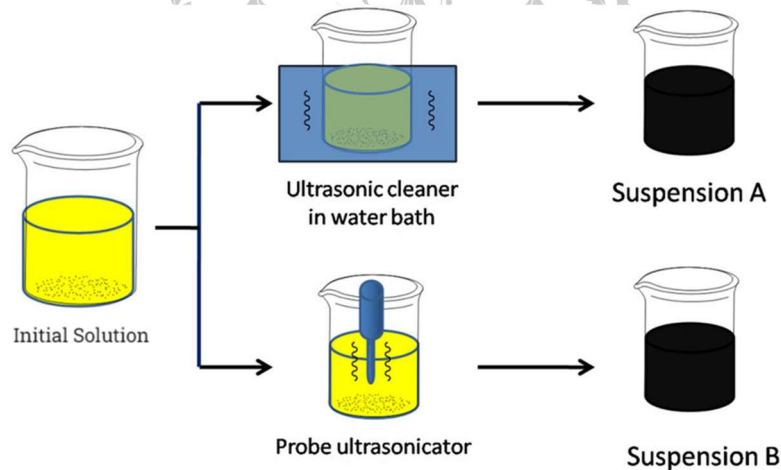


Figura 26 - Processi di ultrasonificazione

## 4.2. Funzionalizzazione

La funzionalizzazione della superficie indica un processo eseguito per modificare la chimica della superficie del materiale al fine di fornire proprietà specifiche. Diversi metodi di funzionalizzazione vengono applicati a diverse specie di carbonio. Uno dei principali risultati di questo processo è il cambiamento dell'energia superficiale. Questo cambiamento consente

<sup>20</sup> La cavitazione è un fenomeno che si verifica quando le variazioni di pressione in un fluido creano bolle di vuoto o cavità nell'ambiente liquido.



un migliore accoppiamento con altre sostanze a livello molecolare con legami di molecole attive specifiche. Inoltre, attaccando gruppi polari/non polari sulla superficie è possibile modulare la bagnabilità superficiale che, a livello macroscopico, porta a un miglior accoppiamento con solventi o altri materiali.

La funzionalizzazione della superficie del materiale include anche l'innesto di molecole ben definite per cambiare la reattività superficiale verso specifiche specie chimiche. Questo comprende anche le proprietà elettrochimiche che vengono adattate per applicazioni più specifiche.

#### 4.2.1. Ossidazione superficiale

Gruppi contenenti ossigeno può essere arbitrariamente introdotto sulle superfici dei materiali carboniosi mediante ossidazione controllata, al fine di migliorare l'idrofilia o la bagnabilità delle superfici di questi materiali nei solventi polari, come l'acqua.

Questi gruppi contenenti ossigeno possono servire come siti di ancoraggio mediante legami covalenti, elettrostatici e legami a idrogeno. Per quel che riguarda questo studio più nel particolare, grafene (GNP), nanotubi di carbonio (CNT) e fibre di carbonio (CF), se opportunamente ossidati migliorano l'effetto di rinforzo meccanico grazie alla ad una dispersione più efficiente e ad interazioni di interfaccia più forti con la matrice cementizia, il processo di funzionalizzazione permette, anche, di eliminare il carbonio amorfo dalla superficie. Tuttavia, un'ossidazione eccessiva può avere un effetto negativo sulla conducibilità, mentre l'efficacia dell'ossidazione è determinata sia dalla forza degli ossidanti utilizzati, sia dalle condizioni di ossidazione. Gli ossidanti più comuni nonché quelli utilizzati in questa tesi includono acido nitrico, perossido di idrogeno, acido solforico. Per ottenere la formazione dei gruppi ossigenati, si sfrutta, l'ossidazione in acidi forti come  $\text{HNO}_3$  o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : l'acido solforico provoca la rottura dei legami C-C, quindi l'acido nitrico favorisce l'ossidazione e la formazione dei gruppi -COOH. Le condizioni di ossidazione devono essere controllate in modo adeguato. In [28] è stato evidenziato che l'esecuzione del processo in presenza di piccole concentrazioni di acido nitrico ( $\text{HNO}_3$ ) migliora la presenza di gruppi contenenti ossigeno senza danneggiare la struttura dei materiali carboniosi, è altresì vero che come dimostrato da Iosif Rosca e Fumio Watari nell'articolo [29], per trattamenti di durata compresa tre uno e due giorni in  $\text{HNO}_3$  concentrato (%v >60%) potrebbero danneggiare fortemente la struttura dei GNP o dei CNT, ricoprendo la loro superficie con carbonio amorfo. È necessario sottolineare che i parametri di processo, come la temperatura e il tempo di reazione, abbiano un ruolo significativo. L'acido

solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) è meno utilizzato dell'acido nitrico, perché non genera una significativa ossidazione del reticolo esterno, tuttavia, l'acido solforico in combinazione con il perossido di idrogeno, ovvero la soluzione piranha ( $3 \text{H}_2\text{SO}_4:1 \text{H}_2\text{O}_2$ ), mostra un buon effetto di funzionalizzazione senza danneggiare la struttura dei CNT. La funzionalizzazione con la soluzione piranha garantisce una buona dispersione in mezzi polari e non polari. Diversi studi hanno evidenziato che trattamenti di funzionalizzazione di GNP e CNT, con l'uso sinergico di acido nitrico e acido solfonitrico ( $\text{HNO}_3: \text{H}_2\text{SO}_4$ ), garantiscano una migliore stabilità della dispersione acquosa, ciò è dovuto all'alta percentuale di gruppi funzionali assorbiti sulla superficie. Un'indagine sull'effetto dell'acido solfonitrico sulla superficie dei CNT è stata condotta in [30], dimostrando che la struttura grafitica subisce gravi danni. In [31] è stato attuato uno studio sulla bagnabilità dei CNT dopo il trattamento solfonitrico, lo studio è stato condotto su CNT allineati verticalmente e ha mostrato come l'interazione con l'acqua fosse migliorata. Gli effetti dell'ossidazione superficiale possono essere migliorati con l'uso della sonicazione, tramite bagno a ultrasuoni e sonda ultrasonica. Al termine dell'ossidazione acida, è necessario neutralizzare le soluzioni di reazione contenenti carbonio ossidato, nel nostro caso disciogliendo idrossido di sodio ( $\text{NaOH}$ ) in acqua distillata. Una volta neutralizzata la soluzione è necessario lavare, più volte, con acqua distillata per rimuovere i residui di acido e sale. La presenza di sale residuo sulla superficie degli allotropi al carbonio avrebbe principalmente due effetti, da un lato rende la dispersione in acqua ancor più semplice, ma dall'altro il sale disciolto in acqua renderebbe il composito finale meno performante a causa dell'interazione del sale con le fasi idrate della matrice.

## 5. Materiali e metodi

Tutti i campioni sono stati prodotti in condizioni di temperatura e umidità simili, dallo stesso operatore e nello stesso laboratorio all'interno del Dipartimento di Scienze Applicate e Tecnologie (DISAT) del Politecnico di Torino, mentre le prove meccaniche e l'analisi dei dati di resistenza a compressione e a flessione dei campioni sono state eseguite presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Strutturale e Geotecnica (DISEG).

Le fibre di carbonio utilizzate in questa ricerca sono state acquistate da TOHO-Tenax; di lunghezza di 6 mm and 7  $\mu\text{m}$  diametro, 4 GPa di resistenza a trazione, modulo di Young pari a 225 GPa e densità pari a 530  $\text{g}/\text{dm}^3$ <sup>21</sup>.



Figura 27 - Fibra in carbonio Tenax™

I nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT) sono stati acquistati da Nanocyl, prodotti mediante Chemical Vapor Deposition (CVD), e presentano dimensione di diversi ordini grandezza inferiori alle fibre per quanto riguarda la lunghezza, infatti, seppur il diametro medio si aggiri intorno a 9,5 nm, la lunghezza media è solo di 1,5  $\mu\text{m}$ , con una purezza del 90% e area superficiale di 250-300  $\text{m}^2/\text{g}$ <sup>22</sup>.



Figura 28 - Industrial multiwall carbon nanotubes

<sup>21</sup> Dati forniti dal produttore

<sup>22</sup> Dati forniti dal produttore

Il grafene (GNP) sono state acquistate da Cheaptubes.



Figura 29 - Nanopiastre di grafene

Per l'ossidazione chimica del grafene, dei nanotubi di carbonio e delle fibre di carbonio sono stati utilizzati acido solforico 98% ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), acido nitrico 65% ( $\text{HNO}_3$ ), perossido di idrogeno 30% ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e idrossido di sodio 97% ( $\text{NaOH}$ )<sup>23</sup> tutti forniti dalla MERKS.

Il cemento utilizzato per la produzione dei provini è uno dei più comuni in commercio nel mercato europeo e mondiale, un cemento Portland 52.5 R prodotto dalla Buzzi-Unicem.

### 5.1. Funzionalizzazione degli allotropi del carbonio

Come già descritto nel capitolo relativo alla funzionalizzazione, nanotubi di carbonio (CNT), grafene (GNP) e fibre di carbonio (CF) hanno subito questo processo per far sì che la dispersione del materiale all'interno della cementizia fosse ottimale. La funzionalizzazione covalente consiste nel danneggiare la superficie del materiale carbonioso utilizzando acidi forti che creano dei difetti in cui gruppi funzionali  $-\text{COOH}$  e  $-\text{OH}$  si legano facilmente. Questo gruppo è in grado di migliorare drasticamente la solubilità in soluzione acquosa e di promuovere l'iterazione superficiale con la matrice cementizia.

L'acido scelto per la funzionalizzazione dei CNT e delle GNP è stato l'acido solfonitrico, composto di tre parti di acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ed una parte di acido nitrico ( $\text{HNO}_3$ ).

*GNP*: Basandoci su studi pregressi è stato possibile scegliere in modo sicuro il tempo di sonicazione per ottenere il risultato ottimale che corrisponde a 60 minuti. Dopo il trattamento, della soluzione di acido solfonitrico e GNP, nel bagno ad ultrasuoni è stata preparata una soluzione di idrossido di sodio ( $\text{NaOH}$ ) e acqua per neutralizzare il basso pH della soluzione

---

<sup>23</sup> Riferiti alla percentuale volume/volume

acida. Le GNP sono state lavate più volte con acqua distillata e asciugate per una notte a 100 °C.

*CNT*: Anche qui, come per i GNP, dopo il trattamento della soluzione di acido solfonitrico e nel bagno ad ultrasuoni è stata preparata una soluzione di idrossido di sodio (NaOH) e acqua, per neutralizzare il basso pH della soluzione acida. Il tempo di sonicazione scelto per i CNT è stato di 90 minuti, in quanto in letteratura è riportato come la tempistica ottimale per massimizzare l'interazione con la matrice cementizia. I nanotubi di carbonio stati lavati più volte con acqua distillata e asciugati in forno per una notte a una temperatura di 100 °C.

*CF*: Il processo di funzionalizzazione delle fibre di carbonio è stato realizzato con la soluzione Piranha acida, composta da tre parti di acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e una parte di perossido di idrogeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Durante la funzionalizzazione, la soluzione è stata sonicata in un bagno a ultrasuoni (SONICA 2400 MH) per un tempo complessivo di 5 minuti. Al termine del trattamento, la soluzione è stata neutralizzata in una soluzione basica di NaOH. Le fibre sono state lavate più volte con acqua distillata e asciugate per una notte a 100 °C.

Il processo di funzionalizzazione inizia con il calcolo della quantità di materiale carbonioso necessario per lo sviluppo del disegno sperimentale, in questo caso produrremo, come spiegato in seguito, sedici set di provini ciascuno contenente quattro repliche, con quantità di carbonio variabili tra lo 0,1% e lo 0,2% in peso di cemento.

Il passo successivo consiste nel preparare la miscela di acidi. Come detto, la funzionalizzazione di CNTs e GNPs necessita di acido solfonitrico, quindi HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vengono versati, rispettivamente, in un becker, lo stesso avviene per gli acidi necessari alla formazione della soluzione piranha acida per la funzionalizzazione delle CFs. Per ottenere l'acido solforico sono necessarie 1 parte di HNO<sub>3</sub> e 3 parti di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nei processi di funzionalizzazione è stata utilizzata una quantità di acido pari a 80 ml. La miscela acida è stata poi versata nel becker contenente i materiali carboniosi. Nel frattempo, è stata preparata una soluzione basica, disciogliendo NaOH in acqua, che è stata utilizzata per neutralizzare il pH acido della soluzione con il carbonio, dopo il trattamento nel bagno a ultrasuoni. Approssimativamente 36 g di idrossido di sodio sono stati sciolti in 900 ml di acqua distillata mediante un agitatore. Dopo il processo di sonicazione nel bagno a ultrasuoni il contenuto del becker è stato immediatamente versato all'interno di un imbuto per filtraggio, successivamente la soluzione basica di NaOH viene versata nello stesso becker e infine, i materiali carboniosi sono stati risciacquati mediante

l'uso di acqua deionizzata, per evitare la formazione di sali residui derivanti dalla reazione di neutralizzazione della soluzione acida con la base. Il prodotto finale di questo processo è visibile nella Figura 30.



Figura 30 – Allotropi funzionalizzati (da sinistra a destra: Grafene-Fibre-Nanotubi)

## 5.2. Mix-design

Il mix design rappresenta il processo essenziale per determinare la composizione di un determinato calcestruzzo, in base alle specifiche richieste del progetto e alle caratteristiche dei materiali utilizzati, come cemento, aggregati, additivi, e altri componenti.

Conformemente alla normativa vigente, il progettista delle strutture in cemento armato è tenuto a specificare le caratteristiche del calcestruzzo desiderato, inclusa la classe di resistenza, esposizione, consistenza, e dimensione massima degli aggregati.

La responsabilità del produttore del calcestruzzo è progettare una miscela che soddisfi i requisiti delineati dal progettista. Durante il mix design, devono essere considerate alcune regole fondamentali:

- La lavorabilità, determinata dalla classe di consistenza, varia in base alla quantità d'acqua utilizzata nell'impasto, così come dalle caratteristiche degli aggregati (dimensioni e superficie) e dall'eventuale impiego di additivi.
- La resistenza meccanica, correlata alla classe di resistenza, dipende dal rapporto acqua/cemento e dalla quantità di cemento impiegata. Una riduzione del rapporto acqua/cemento e un aumento della quantità di cemento incrementano la resistenza meccanica.
- La durabilità, relativa alla classe di esposizione, migliora all'aumentare del rapporto acqua/cemento.

Il rapporto acqua/cemento è il parametro chiave del mix design, essenziale per garantire le prestazioni desiderate del calcestruzzo. Per migliorare la lavorabilità senza l'uso di additivi, è necessario aumentare proporzionalmente sia l'acqua che il cemento per mantenere costante il rapporto acqua/cemento e preservare la durabilità e la resistenza meccanica del materiale.

### 5.2.1. Mix-design base cementizia

Per il confezionamento dei provi è stato utilizzato un cemento Portland di classe 52.5R.

Il rapporto acqua-cemento (a/c) è stato mantenuto costante per tutti i provini con un valore di 0,45, calcolato come:

$$A/C = \frac{M_w}{M_c}$$

La miscela è stata versata in stampi di dimensione standard; 8 cm di lunghezza e 2 di larghezza e profondità. Il volume del singolo campione è quindi di 32 cm<sup>3</sup> e quello dello stampo nella sua interezza è di 128 cm<sup>3</sup>.





Figura 31 – Stampo dei campioni

Come detto in questo studio sono stati confezionati campioni con un rapporto acqua/cemento pari a 0,45; ciò significa che la massa di cemento da utilizzare è  $M_c = 193,05$  g e la quantità di massa d'acqua da utilizzare è  $M_w = 86,87$  g.

L'acqua e il cemento in polvere vengono quindi messi in due becker separati e preparati per la Miscelazione per la quale è necessario l'utilizzo di un agitatore meccanico. Il becker contenente l'acqua viene quindi posto sotto l'agitatore meccanico e la polvere di cemento viene aggiunta all'acqua al fine di creare una pasta di cemento omogenea e senza grumi. A miscelazione completata, la pasta di cemento viene versata nello stampo e, dopo aver eliminato l'eccesso di impasto dalla parte superiore dello stampo, la superficie dei campioni viene lisciata con una spatola.

Infine, la maturazione dei campioni è stata effettuata in maniera accelerata, rispetto alla tradizionale maturazione dei campioni in acqua per 28 giorni, mettendo lo stampo in ambiente molto umido<sup>24</sup> a temperatura ambiente per le prime 24 ore e poi immerso in acqua per i successivi 6 giorni, i campioni sono quindi stati maturati a 7 giorni.

<sup>24</sup> Umidità con valore pari o leggermente inferiore al 100%



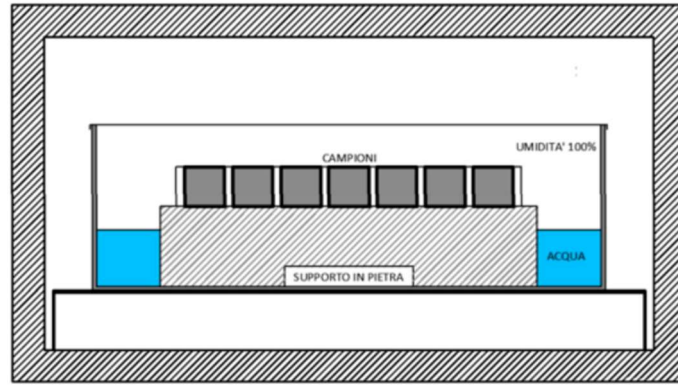


Figura 32 - Processo di idratazione nelle prime 24 ore dei campioni

### 5.2.2. Mix-design composito cemento-carbonio

Per quanto riguarda la produzione e la preparazione dei compositi di cemento contenenti GNPs, CNTs e CFs il metodo è molto simile rispetto alla produzione dei campioni con solo pasta di cemento Portland ordinario. La quantità di additivo scelta come rinforzo nei campioni di compositi cementizi è, come vedremo nei capitoli seguenti, sempre compresa tra lo 0,1% e lo 0,2% rispetto alla massa di polvere di cemento utilizzata.

Questa scelta è stata effettuata per evitare che un elevato quantitativo di additivi carboniosi rendessero il materiale composito eccessivamente costoso ed anche per non superare la soglia di percolazione. Nel presente lavoro, la massa di polvere di cemento utilizzata per la pasta di cemento pura era  $M_c = 193,05$  g, quindi la massa di additivi da aggiungere all'acqua e al cemento racchiude uno spettro variabile tra 0,064g e lo 0,129g.

I materiali carboniosi sono stati aggiunti all'acqua e, per ottenere la miglior possibile dispersione della fase solida nell'acqua, sono stati utilizzati sonicatori a ultrasuoni al fine di ottenere una corretta dispersione. Il tempo di dispersione ultrasonico utilizzato è stato pari a 12 minuti, mentre l'ampiezza delle vibrazioni della sonda è stata impostata al 35% con un'energia rilasciata di 100 W.

Dopo di che, le fasi successive di miscelazione con la pasta di cemento e colaggio nello stampo sono pressoché identico a quanto spiegato nel capitolo precedente.

### 5.3. Costruzione del modello di analisi statistica

La costruzione del modello di analisi statistica rappresenta un passo fondamentale in questo ambito di ricerca, in cui si vogliono estrapolare informazioni significative dai dati raccolti.

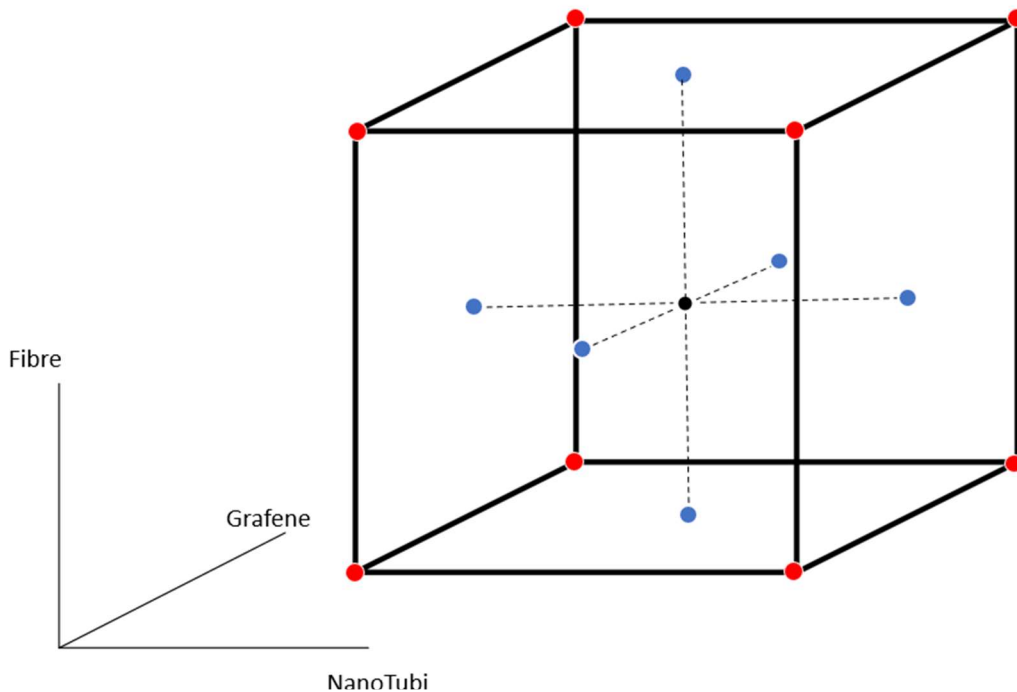


Figura 33 – Faced Central Composite Design FCCD

Questo processo implica la definizione di un modello matematico o statistico che descriva in modo adeguato la realtà, consentendo così di fare previsioni, inferenze o comprendere le relazioni tra le variabili coinvolte.

Per far ciò abbiamo studiato e realizzato un disegno sperimentale cubico a facce centrate<sup>25</sup>, come visibile in Figura 33, che è un tipo di disegno sperimentale utilizzato per esplorare la relazione tra variabili indipendenti e risposte in un esperimento Figura 33. È spesso impiegato per analizzare la risposta di un sistema a variazioni nelle variabili di input, permettendo di valutare la curvatura della superficie di risposta.

Per far ciò, abbiamo, in primo luogo, definito i margini della ricerca, ovvero, sono stati le dimensioni dei lati del cubo, che rappresentano le quantità di allotropi di carbonio presenti nella miscela cementizia; perciò, basandoci sulla pregressa esperienza e su altri paper, abbiamo stabilito come il miglior compromesso sia una quantità massima di carbonio pari a 0,2% in peso rispetto alla massa di polvere di cemento utilizzata per la produzione dei provini.

<sup>25</sup> Central Composite Design, CCD

In questa ricerca tutti i provini prodotti contengono una quantità variabile dei tre allotropi carboniosi, che ne definisce la posizione all'interno del modello. Per quel che riguarda la raccolta dati sono stati prodotti e analizzati diciassette set di provini, di cui otto posizionati nei vertici, sei nei centri delle facce, e tre nel centro del modello, effettuare più prove del centro in un Face Centered Composite Design (FCCD) è vantaggioso poiché consente di ottenere stime più precise degli effetti principali dei fattori, verificare l'ipotesi di linearità del modello, comprendere meglio la forma della superficie di risposta e valutare in modo più accurato l'effetto delle interazioni tra i fattori, migliorando complessivamente la comprensione del sistema in esame e la formulazione di modelli più accurati, schematizzati nella Tabella 2.

Tabella 2 - Coordinate punti analizzati dal modello

Peso [g]	NT	G	F
<b>C1</b>	0,064	0,064	0,064
<b>C2</b>	0,129	0,064	0,064
<b>C3</b>	0,064	0,064	0,129
<b>C4</b>	0,129	0,064	0,129
<b>C5</b>	0,064	0,129	0,064
<b>C6</b>	0,129	0,129	0,064
<b>C7</b>	0,064	0,129	0,129
<b>C8</b>	0,129	0,129	0,129
<b>C9</b>	0,064	0,097	0,097
<b>C10</b>	0,129	0,097	0,097
<b>C11</b>	0,097	0,097	0,097
<b>C12</b>	0,097	0,097	0,129
<b>C13</b>	0,097	0,064	0,097
<b>C14</b>	0,097	0,129	0,097
<b>C15</b>	0,097	0,097	0,097
<b>C16</b>	0,097	0,097	0,097
<b>C17</b>	0,097	0,097	0,097

Su ognuno di questi provini sono stati effettuati, come vedremo meglio nei capitoli seguenti, test di flessione su tre punti e successivamente prove di compressione fino a rottura estrapolando le tre risposte fondamentali per il nostro studio:

- Energia di frattura, è una misura della capacità di un materiale di assorbire energia prima di fratturarsi, questo parametro è cruciale per comprendere il comportamento dei materiali sotto carico e per valutare la loro resistenza agli urti e alla frattura. Materiali con un'alta energia di frattura sono preferiti in molte applicazioni ingegneristiche, poiché sono in grado di sopportare impatti e carichi elevati senza rompersi facilmente.

- Resistenza a flessione, è una proprietà meccanica di un materiale che indica la sua capacità di resistere alla deformazione causata da una forza di flessione o piegatura. Questa proprietà è fondamentale nel design e nell'analisi strutturale di elementi come travi e assi, poiché fornisce informazioni sulla capacità del materiale di sopportare carichi applicati in direzione trasversale.
- Resistenza a compressione, è una proprietà meccanica di un materiale che misura la sua capacità di resistere a forze di compressione o compressione diretta, indicando quanto il materiale può sopportare carichi applicati che tendono a ridurre le dimensioni del campione.
- 

## 5.4. Preparazione e analisi dei provini

### 5.4.1. Prova di flessione su tre punti

Per ottenere i dati necessari allo sviluppo di questa ricerca un passo fondamentale è stato quello di testare meccanicamente i campioni di composito, precedentemente preparati. La prova a flessione a tre punti, eseguita in Crack Mouth Opening Displacement (CMOD), è stata effettuata con una macchina per prove di flessione Zwick-Line z050 a colonna singola con una cella di carico avente una capacità massima di 1kN.

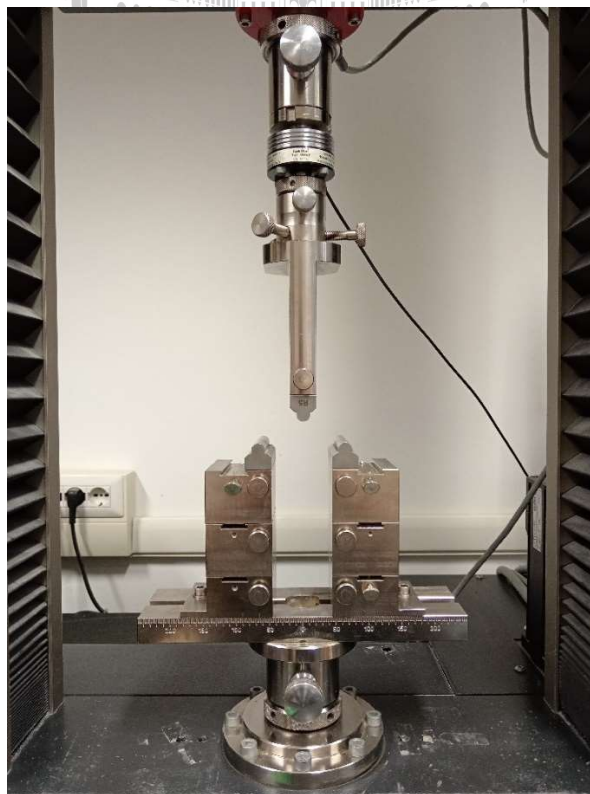
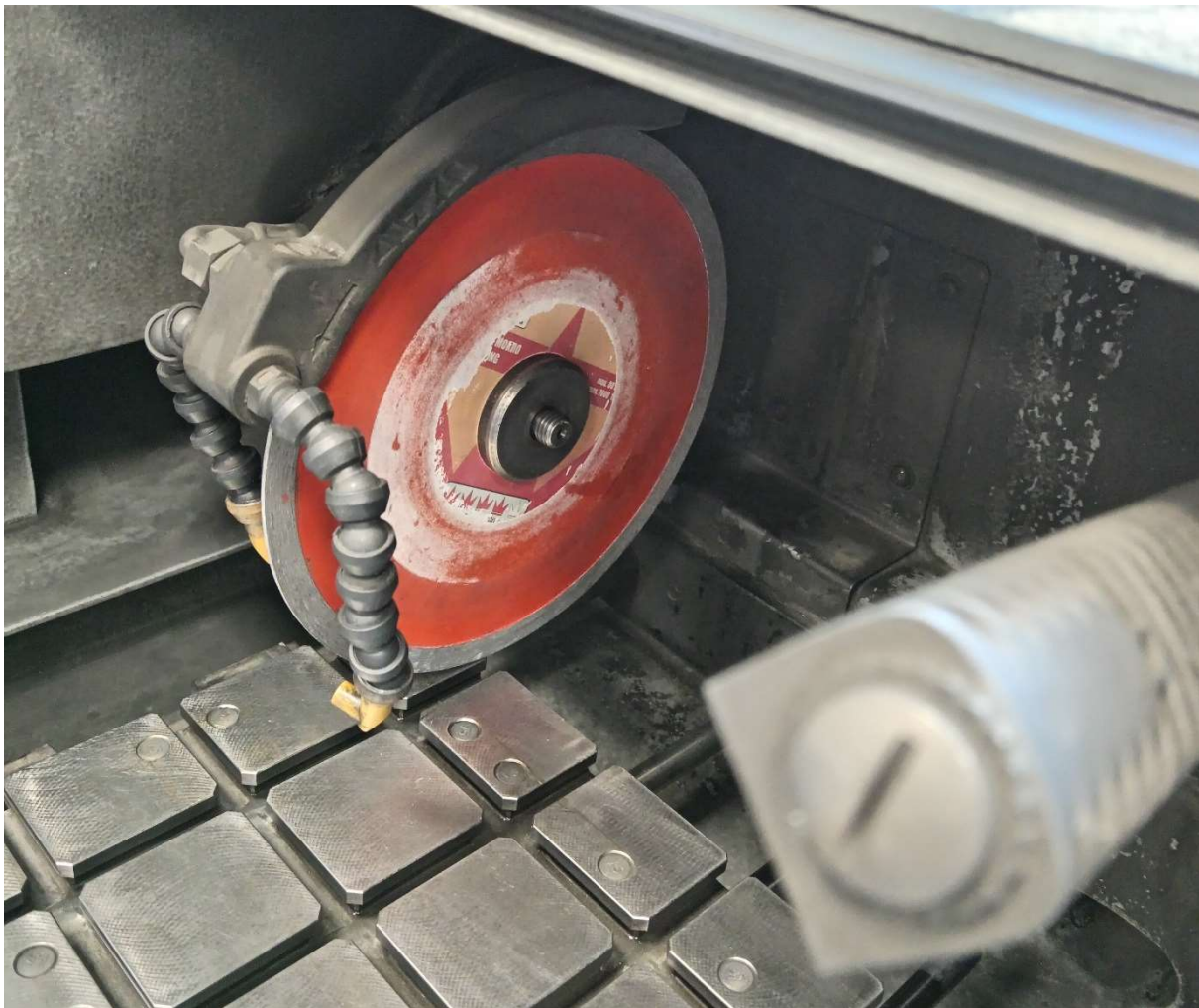


Figura 34 - Macchina per CMOD

Il CMOD viene misurato come la distanza tra i lati opposti di una frattura, espressa in unità di lunghezza, quando la frattura si apre sotto l'applicazione di un carico. È particolarmente rilevante in prove di frattura, come il test di tenacità alla frattura secondo la metodologia ASTM E399, dove viene utilizzato per monitorare la crescita della frattura. Il CMOD viene misurato sulla linea di carico o sulla superficie del provino come differenza tra l'apertura originale e quella finale della cricca. Come descritto anche in letteratura, questa misurazione richiede che i campioni siano intagliati al centro, con una larghezza di 2 mm e una profondità di 6 mm, processo effettuato tramite l'utilizzo di una intagliatrice lama circolare.



*Figura 35 - Macchina per intaglio*

Per i provini di dimensioni 80x20x20 mm testati al fine di valutare la sollecitazione massima a rottura e la tenacità, è stata impostata una distanza di 65 mm tra i due supporti nella parte inferiore della macchina. La misurazione viene fatta partire quando una forza di 10 N è applicata sulla superficie superiore del provino dalla barra superiore della macchina. La prova viene, invece, interrotta quando la forza applicata dalla barra superiore raggiunge un valore pari al 10% del valore massimo della forza misurata dalla macchina.



Il software utilizzato per valutare i dati provenienti dalla prova di flessione è stato testXpert II.

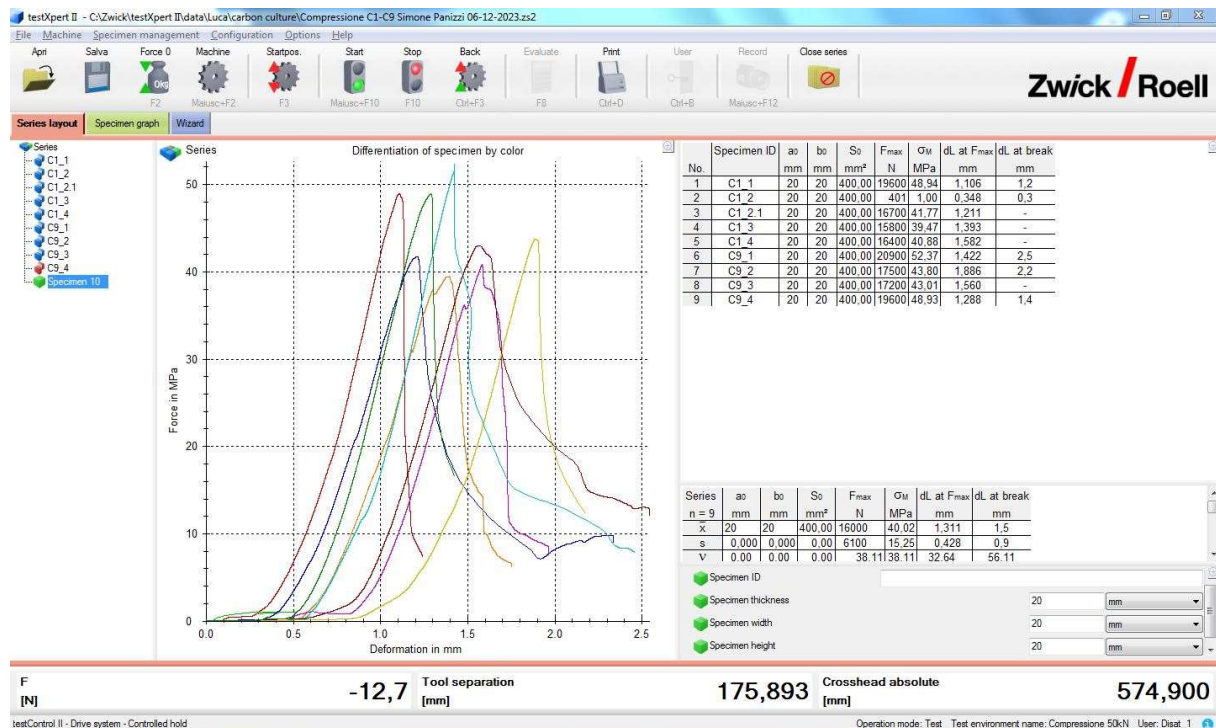


Figura 36 - Programma rilevazione dati testXpert II per la compressione

I dati riportati dal software dalle prove completate sono: forza massima (Fmax), allungamento misurato quando viene applicata la forza massima (dL a Fmax), forza misurata alla rottura del provino (Fbreak), allungamento in mm misurato alla rottura del provino (dL a Fbreak). Il software permette anche di indicare lo spessore e la larghezza del provino per calcolare la superficie di frattura del provino. Inoltre, la prova è stata condotta in modo da registrare ogni 0,05 mm il valore della forza (in N) applicata al provino. Questo metodo consente di calcolare la distribuzione della sollecitazione massima (in MPa) nell'intervallo di 0,05 mm mediante questa equazione:

$$\sigma = \frac{3 * F1 * L}{2bh^2}$$

Dove:

- F1 è la forza massima registrata nell'intervallo di 0,05 mm di spostamento
- L è la distanza tra gli appoggi del provino (65 mm).
- b è la larghezza del provino in mm.
- h è lo spessore del provino sottratto della dimensione dell'intaglio sulla superficie.

Il CMOD è stato controllato ad una velocità di spostamento fissa di 0,005 mm/min, posizionando un estensimetro sui due lati dell'intaglio installato del campione e fissandolo a due supporti, incollati alla superficie del provino ad una distanza di 20 mm dai bordi dell'intaglio.

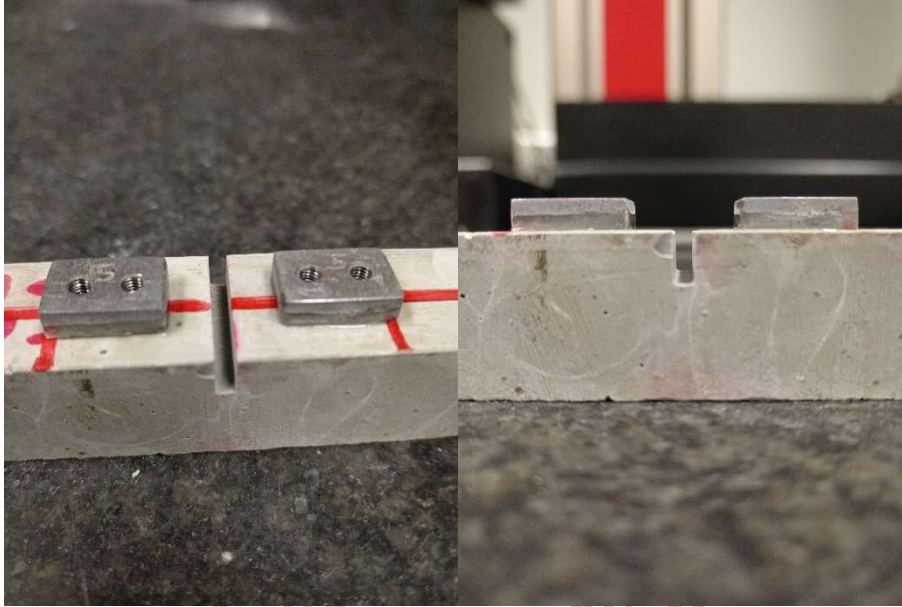


Figura 37 – Preparazione finale del provino

#### 5.4.2. Prova di compressione

Il secondo tipo di prova meccanica eseguita sui campioni di composito è stata il test di valutazione della resistenza alla compressione. La prova di compressione, la cui normativa di riferimento è la UNI EN 1015-11:2007, è stata eseguita con una macchina Zwick-Line Z050, la medesima della prova a flessione, ma con un carico di cella massimo di 50 kN, un precarico di 30 N e una velocità di prova di 600 N/s. I provini sono stati posizionati in modo tale che le facce lisce<sup>26</sup> fossero a contatto con i due piatti della macchina e sono stati centrati manualmente per permettere una corretta riuscita della prova. La misurazione è stata condotta in "controllo della forza". La pressa superiore è quella mobile, mossa dalla barra posta sopra di essa, mentre quella inferiore è stazionaria ed è posta sotto il campione. La prova, infatti, valuta la sollecitazione massima, raggiunta la quale i campioni si rompono per effetto della compressione applicata dalla pressa. Il metodo di controllo della forza consiste quindi nell'aumentare la forza applicata dalla macchina in modo istantaneo fino alla rottura del campione e nel misurare la forza massima raggiunta in quel punto.

<sup>26</sup> La faccia superficiale risulta più ruvida e questo potrebbe provocare piccoli errori nelle misurazioni, per questo viene evitata



Figura 38 - Macchina per compressione

### 5.4.3. Analisi dati

I dati forniti dalla macchina sono in entrambi le prove sono, come detto, le coordinate dei punti delle curve, e rappresentano il rapporto che c'è tra la deformazione del singolo provino e la forza applicata dalla pressa, da questi dati non è possibile calcolare direttamente le risposte di nostro interesse quindi operiamo attuando qualche passaggio intermedio:

- Avendo tutte le dimensioni del provino misurate mediante un calibro elettronico possiamo facilmente calcolare lo stress  $\sigma$  in ogni punto della curva partendo dalla forza applicato in quello stesso istante, utilizzando la formula semplificata:

$$\sigma = \frac{3}{2} * \frac{F * L}{b * h^2}$$

- F è la forza applicata espressa in newton [N]
- L è la distanza tra i punti di supporto o la distanza dalla linea neutra alla forza applicata, espressa in metri (m)



- $b$  è la larghezza della sezione trasversale della trave, espressa in metri (m)
- $h$  è l'altezza della sezione trasversale della trave, espressa in metri (m)

Questa formula approssimata assume che la distribuzione dello stress lungo l'altezza della trave sia uniforme, il che è valido solo per travi sottili o travi con un rapporto lunghezza-altezza significativamente grande. Questa approssimazione semplificata può essere utile per una rapida

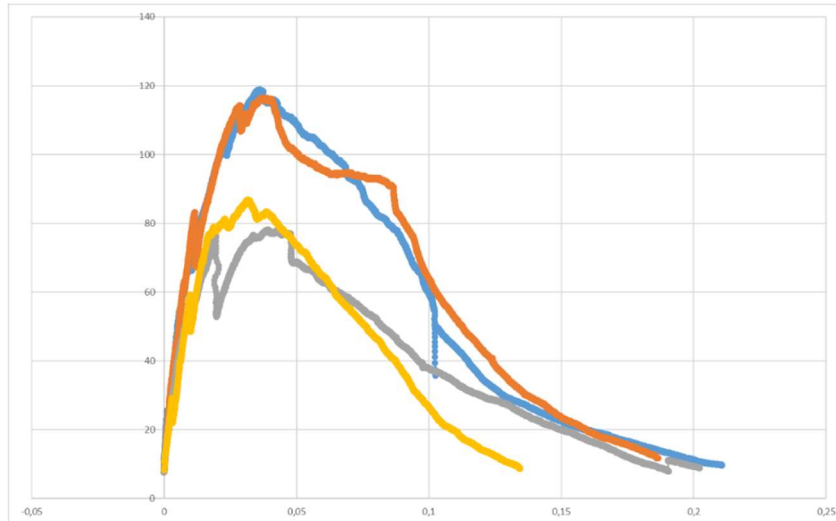


Figura 39 - Curve forza-deformazione estrapolate tramite Excel

valutazione preliminare dello stress flessionale in travi di questo tipo, ma potrebbe non essere accurata per situazioni più complesse o per travi con rapporti lunghezza-altezza più piccoli.

- L'energia di frattura può essere, invece, approssimata come l'integrale sotteso ad ogni punto della curva
- La resistenza a compressione è invece semplicemente osservata come il punto più alto della curva

L'analisi dati conduce ad un risultato finale dove vengono schematizzate tutte le risposte ottenute in una tabella da cui si estrapola la media e la propria varianza per ogni risposta in ogni set di provini come mostrato in Tabella 3.

Tabella 3 – Risultati processo di analisi dati

	Flessione [Mpa]	Fracture E [J]	Compressione [Mpa]	Media		
				Flessione [Mpa]	Fracture E [J]	Compressione [Mpa]
C1_1	3,08	3,60	48,94	2,88	5,81	43,56
C1_2	2,47	3,88	41,77	$\sigma^2$ 0,40	4,62	4,05
C1_3	3,33	3,02	39,47			
C1_4	2,64	12,72	44,07			
C2_1	2,64	9,54	39,79	2,73	13,18	42,57
C2_2	2,55	8,68	49,16	$\sigma^2$ 0,24	7,14	4,42
C2_3	2,65	10,67	40,83			
C2_4	3,08	23,82	40,49			
C3_1	1,61	4,28	43,09	2,45	7,35	40,91
C3_2	2,55	9,25	43,84	$\sigma^2$ 0,71	2,90	3,54
C3_3	3,33	10,33	40,70			
C3_4	2,32	5,53	36,00			
C4_1	2,95	4,60	43,62	2,45	6,67	38,63
C4_2	1,95	4,96	32,57	$\sigma^2$ 0,45	2,61	4,60
C4_3	2,70	10,31	38,30			
C4_4	2,21	6,79	40,02			
C5_1	1,77	3,03	41,98	1,90	6,76	37,18
C5_2	1,93	6,98	32,60	$\sigma^2$ 0,38	3,78	4,09
C5_3	1,49	5,14	35,33			
C5_4	2,39	11,88	38,80			
C6_1	2,53	7,30	45,44	2,19	4,68	48,10
C6_2	2,28	3,74	50,35	$\sigma^2$ 0,32	1,81	3,44
C6_3	2,21	3,26	51,70			
C6_4	1,76	4,41	44,89			
C7_1	2,86	14,45	48,29	2,62	12,49	47,00
C7_2	3,05	17,11	50,45	$\sigma^2$ 0,52	5,05	3,77
C7_3	1,88	5,34	41,64			
C7_4	2,66	13,06	47,63			
C8_1	3,97	29,62	49,78	2,84	18,12	46,15
C8_2	2,69	15,33	44,81	$\sigma^2$ 0,83	8,20	3,88
C8_3	1,96	10,34	48,73			
C8_4	2,72	17,16	41,30			
C9_1	1,96	6,18	52,37	2,06	6,94	47,03
C9_2	1,88	4,50	43,80	$\sigma^2$ 0,17	2,04	4,42
C9_3	2,14	7,92	43,01			
C9_4	2,27	9,16	48,93			
C10_1	3,43	11,61	48,46	3,13	14,00	47,99
C10_2	2,77	8,48	45,03	$\sigma^2$ 0,51	7,15	2,10
C10_3	3,70	24,50	49,99			
C10_4	2,64	11,40	48,48			
C11_1	2,33	4,31	39,54	2,59	8,64	41,09
C11_2	2,62	10,53	39,54	$\sigma^2$ 0,25	3,76	2,69

C11_3	2,82	11,08	44,20			
C11_4 <sup>27</sup>						
C12_1	2,57	2,64	43,25	2,76	4,30	46,12
C12_2	3,32	6,26	47,58	$\sigma^2$ 0,61	1,63	3,68
C12_3	3,18	4,97	42,99			
C12_4	1,98	3,33	50,64			
C13_1	4,36	0,00	39,98	3,26	6,84	38,24
C13_2	3,36	4,82	39,18	$\sigma^2$ 0,81	2,52	2,60
C13_3	2,78	6,04	39,41			
C13_4	2,54	9,67	34,37			
C14_1	2,03	3,82	41,00	2,29	4,17	36,41
C14_2	2,28	3,08	42,14	$\sigma^2$ 0,20	1,31	9,19
C14_3	2,51	6,07	22,71			
C14_4	2,32	3,73	39,82			
C15_1	2,56	6,21	34,19	2,38	5,16	39,44
C15_2	2,45	5,50	41,09	$\sigma^2$ 0,27	1,31	3,50
C15_3	2,53	5,66	41,14			
C15_4	1,98	3,25	41,32			
C16_1	2,99	10,94	45,09	2,59	11,09	41,27
C16_2	2,56	9,89	40,07	$\sigma^2$ 0,39	1,28	3,39
C16_3	2,22	12,45	38,65			
C16_4						
C17_1				3,33	6,14	43,13
C17_2	2,80	5,30	43,58	$\sigma^2$ 0,75	1,19	3,80
C17_3	3,86	6,98	42,68			
C17_4						

#### 5.4.4. Probabilità e varianza

La varianza è una misura della dispersione dei dati in uno specifico insieme di osservazioni statistiche. In altre parole, indica quanto i valori in un insieme di dati si discostano dalla media di quello stesso insieme. È calcolata come la media dei quadrati delle differenze tra ciascun valore e la media degli stessi valori. In termini matematici, se abbiamo un insieme di dati con  $n$  elementi, la cui media è  $M$ , la varianza  $\sigma^2$  è calcolata come:

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - M)^2$$

Dove  $X_i$  sono i singoli elementi dell'insieme di dati.

La varianza è un modo semplice per descrivere l'accuratezza statistica dei dati raccolti, una bassa varianza sta a rappresentare un sistema di dati con una campana statistica (Gaussiana)

<sup>27</sup> Alcune prove sono state compromesse nel processo di raccolta dati o analisi, di conseguenza non sono state prese in considerazione

stretta quindi con errore statistico più basso. Nel nostro caso e in molte ricerche riguardanti materiali come il cemento, direttamente prodotti in laboratorio la varianza può avere valori particolarmente alti, questo è dovuto principalmente a due tipi di errori:

- Strumentale, è un tipo di errore che si verifica a causa delle imperfezioni o delle limitazioni degli strumenti utilizzati per misurare una grandezza. Può essere causato da diversi fattori, tra cui la sensibilità limitata dello strumento, la presenza di errori di taratura, l'usura dell'apparecchiatura o altri fattori tecnici.
- Umano, è un tipo di errore che si verifica a causa di azioni o decisioni sbagliate compiute da esseri umani durante un processo. Questo tipo di errore può verificarsi in vari contesti, tra cui la raccolta e l'analisi dei dati, la produzione dei provini o più in generale in ogni fase del processo.

Per ridurre questo elemento di errore e ridurre la varianza media delle varie prove, viene in nostro aiuto il test di Dixon, sviluppato da George M. Dixon negli anni '50, è utilizzato per individuare la presenza di un valore anomalo (outlier) in un insieme di dati. Gli outlier sono valori che si discostano significativamente dagli altri dati nella distribuzione e possono influenzare negativamente l'analisi statistica, alterando le stime dei parametri e riducendo l'efficacia di tesi e ipotesi. Va notato che il test di Dixon è sensibile solo a un singolo outlier. Inoltre, è importante esaminare attentamente le circostanze che potrebbero aver causato l'outlier, poiché potrebbero essere indicative di problemi nei dati o nel processo di raccolta dei dati stessi. Il test di Dixon o più semplicemente, il test di Q, permette di riconoscere gli outlier solo negli estremi del set di dati, questo non è un problema perché nel nostro caso abbiamo solo quattro valori per set di provini; quindi, escluderne uno si è rivelato sempre più che sufficiente. Il test di Q opera secondo la formula:

$$Q_n = \frac{|x_n - x_{n-1}|}{|R|}$$

Dove R è l'ampiezza dell'intervallo contenente tutti valori osservati.

Mentre i valori di  $Q_n$  devono essere confrontati con quelli della Tabella 4, che rappresentano valori di riferimento ottenuti a partire dall'ampiezza del campione analizzato (colonne) e dal livello di confidenza (righe). Se il valore di  $Q_n > Q_{tabella}$  allora si può scartare il valore, con affidabilità pari alla percentuale riportata.

Tabella 4 - Riferimento test di Dixon

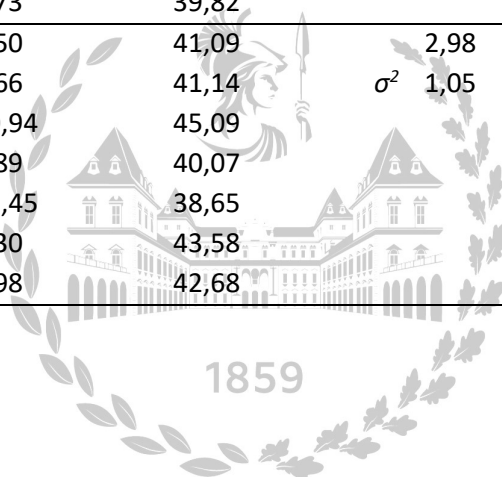
Numero di dati:	3	4	5	6	7	8	9	10
$Q_{90\%}$ :	0,941	0,765	0,642	0,56	0,507	0,468	0,437	0,412
$Q_{95\%}$ :	0,97	0,829	0,71	0,625	0,568	0,526	0,493	0,466
$Q_{99\%}$ :	0,994	0,926	0,821	0,74	0,68	0,634	0,598	0,568

Una volta individuati gli outlier ed esclusi dalla Tabella 3 il nuovo risultato è riportato nella Tabella 5.

Tabella 5 - Tabella risultati processo analisi dati esclusi gli outlier

	<b>Media</b>					
	<i>Flessione [Mpa]</i>	<i>Fracture E [J]</i>	<i>Compressione [Mpa]</i>	<i>Flessione [Mpa]</i>	<i>Fracture E [J]</i>	<i>Compressione [Mpa]</i>
C1_1	3,08	3,60	48,94	2,96	3,50	43,39
C1_2	2,47	3,88	41,77	$\sigma^2$ 0,44	0,44	4,94
C1_3	3,33	3,02	39,47			
C2_1	2,64	9,54	39,79	2,64	10,10	40,31
C2_3	2,65	10,67	40,83	$\sigma^2$ 0,01	0,80	0,73
C3_1	1,61	4,28	43,09	2,45	7,35	40,91
C3_2	2,55	9,25	43,84	$\sigma^2$ 0,71	2,90	3,54
C3_3	3,33	10,33	40,70			
C3_4	2,32	5,53	36,00			
C4_1	2,95	4,60	43,62	2,45	6,67	38,63
C4_2	1,95	4,96	32,57	$\sigma^2$ 0,45	2,61	4,60
C4_3	2,70	10,31	38,30			
C4_4	2,21	6,79	40,02			
C5_1	1,77	3,03	41,98	1,90	6,76	37,18
C5_2	1,93	6,98	32,60	$\sigma^2$ 0,38	3,78	4,09
C5_3	1,49	5,14	35,33			
C5_4	2,39	11,88	38,80			
C6_1	2,53	7,30	45,44	2,19	4,68	48,10
C6_2	2,28	3,74	50,35	$\sigma^2$ 0,32	1,81	3,44
C6_3	2,21	3,26	51,70			
C6_4	1,76	4,41	44,89			
C7_1	2,86	14,45	48,29	2,62	12,49	47,00
C7_2	3,05	17,11	50,45	$\sigma^2$ 0,52	5,05	3,77
C7_3	1,88	5,34	41,64			
C7_4	2,66	13,06	47,63			
C8_1	3,97	29,62	49,78	2,84	18,12	46,15
C8_2	2,69	15,33	44,81	$\sigma^2$ 0,83	8,20	3,88
C8_3	1,96	10,34	48,73			
C8_4	2,72	17,16	41,30			
C9_1	1,96	6,18	52,37	2,06	6,94	47,03
C9_2	1,88	4,50	43,80	$\sigma^2$ 0,17	2,04	4,42

C9_3	2,14	7,92	43,01			
C9_4	2,27	9,16	48,93			
C10_1	3,43	11,61	48,46	2,95	10,50	47,32
C10_2	2,77	8,48	45,03	$\sigma^2$ 0,42	1,75	1,99
C10_4	2,64	11,40	48,48			
C11_1	2,33	4,31	39,54	2,59	8,64	41,09
C11_2	2,62	10,53	39,54	$\sigma^2$ 0,25	3,76	2,69
C11_3	2,82	11,08	44,20			
C12_1	2,57	2,64	43,25	2,76	4,30	46,12
C12_2	3,32	6,26	47,58	$\sigma^2$ 0,61	1,63	3,68
C12_3	3,18	4,97	42,99			
C12_4	1,98	3,33	50,64			
C13_1	4,36	0,00	39,98	3,50	3,62	39,52
C13_2	3,36	4,82	39,18	$\sigma^2$ 0,80	3,19	0,41
C13_3	2,78	6,04	39,41			
C14_1	2,03	3,82	41,00	2,21	3,54	40,98
C14_2	2,28	3,08	42,14	$\sigma^2$ 0,16	0,40	1,16
C14_4	2,32	3,73	39,82			
C15_2	2,45	5,50	41,09	2,98	8,10	41,89
C15_3	2,53	5,66	41,14	$\sigma^2$ 1,05	2,94	2,27
C16_1	2,99	10,94	45,09			
C16_2	2,56	9,89	40,07			
C16_3	2,22	12,45	38,65			
C17_2	2,80	5,30	43,58			
C17_3	3,86	6,98	42,68			



### 5.4.5. Risultati analisi dati

L'analisi dati produce un grafico tridimensionale rappresentato, per semplicità nelle Figura 40, Figura 41 e Figura 42, uno per ogni risposta ricercata e poi ottenuta.

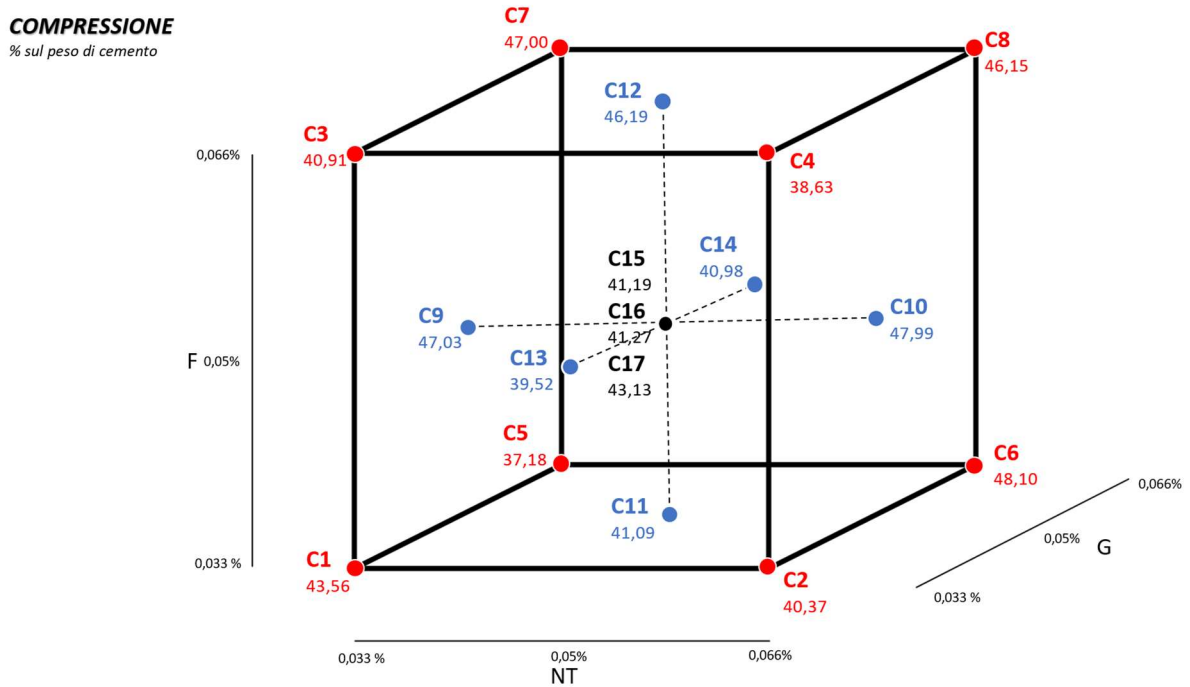


Figura 40 - Grafico compressioni medie

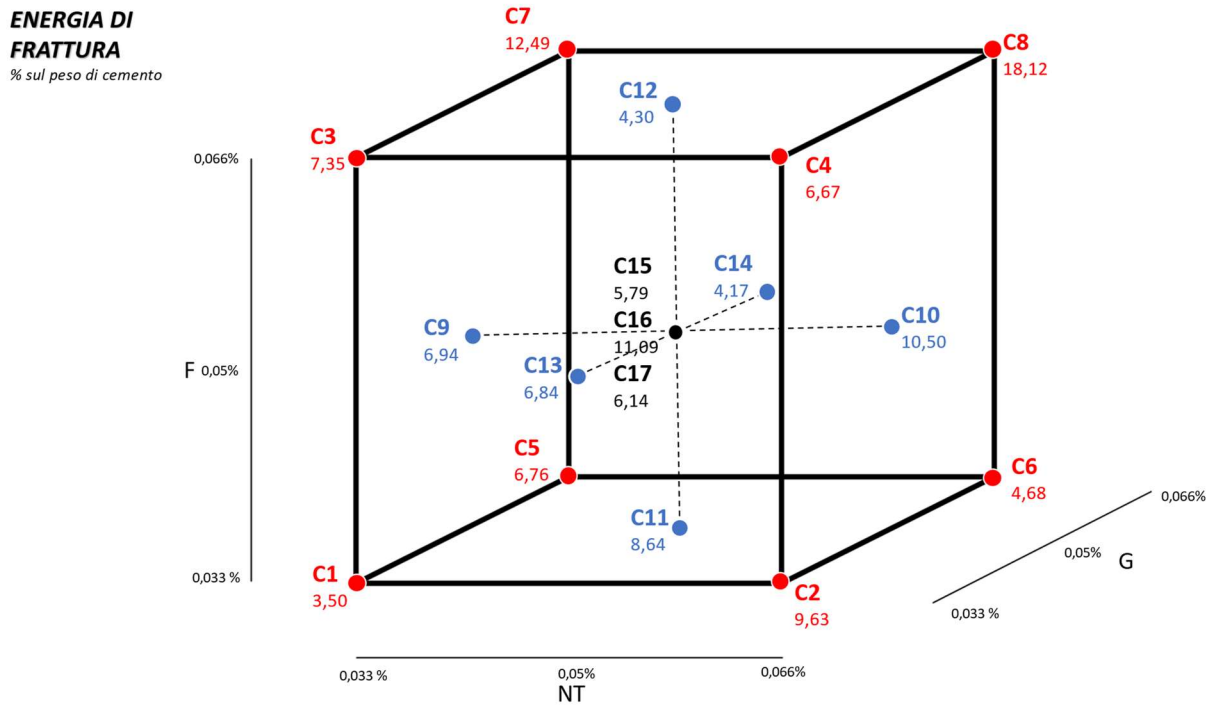


Figura 41 - Grafico energia di frattura media

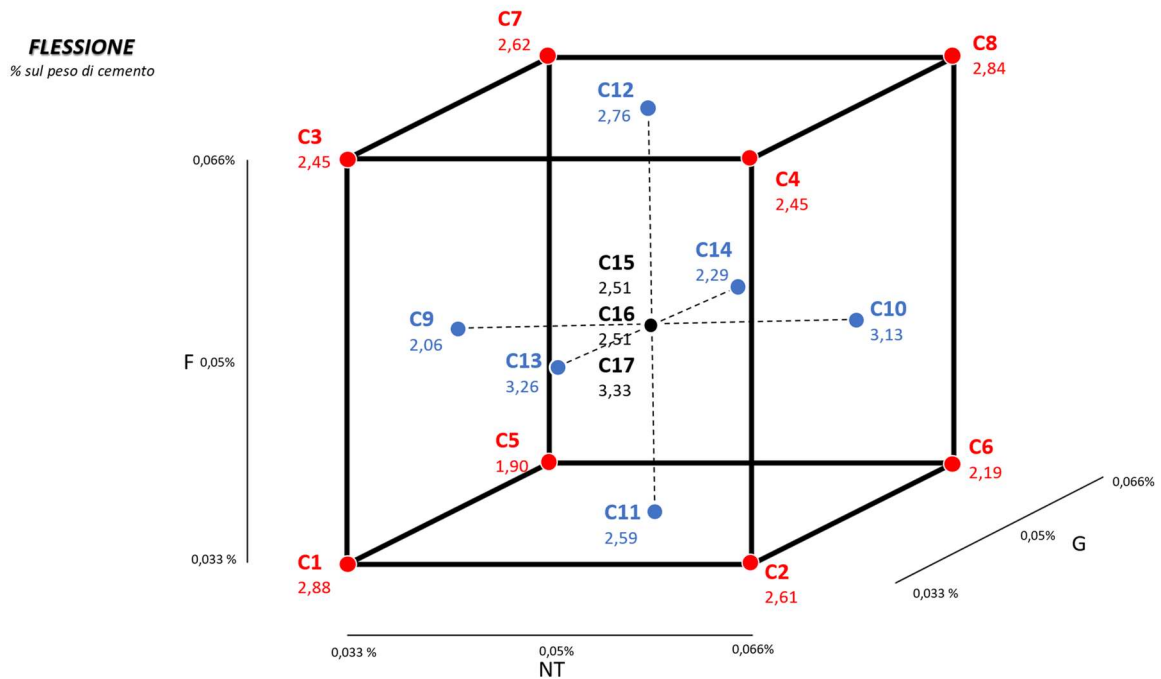


Figura 42 - Grafico flessione media

La costruzione di questi grafici è il primo passo per la realizzazione di un modello predittivo, l'ordine con cui sono stati posizionati non è casuale, ma al contrario guidato dalla necessità di avere una precisione maggiore nella categoria che più delle altre definisce la funzione del cemento, vogliamo infatti raggiungere un buon livello di predittività per quel che riguarda la compressione permettendoci di soprassedere almeno parzialmente sulla energia di frattura lasciando come caratteristica meno rappresentativa la flessione .

Il passo successivo della ricerca è quello di utilizzare questi grafici e dati estrapolati e prodotti a partire da quelli grezzi per tracciare superfici di risposta che ci diano un'idea di come possa variare l'andamento delle risposte in base alle variabili di input.



## 6. Risultati della ricerca

I risultati della ricerca si compongono di vari elementi tutti prodotti mediante l'utilizzo del software CAT che può, basandosi sui dati di input, fornirci un'analisi piuttosto dettagliata dei dati stessi e produrre un modello fornendo anche di superfici di risposta.

Le superfici di risposta sono modelli matematici che vengono utilizzati per analizzare le relazioni complesse tra variabili di input e output in un esperimento o in un processo. Questi modelli possono essere utilizzati per ottimizzare le prestazioni del processo, prevedere comportamenti futuri o esplorare le relazioni tra variabili.

Un software di produzione di superfici di risposta come CAT, quindi, offre le seguenti funzionalità:

- Creazione di disegni sperimentali: Consentire agli utenti di progettare esperimenti che raccolgono dati su variabili di input e output in modo da poter costruire un modello di superficie di risposta.
- Analisi statistica dei dati: Elaborare i dati raccolti dagli esperimenti per identificare relazioni significative tra variabili di input e output.
- Costruzione di modelli di superficie di risposta: Utilizzare i dati raccolti per creare modelli matematici che rappresentino le relazioni tra variabili di input e output.
- Validazione e ottimizzazione del modello: Valutare l'accuratezza e l'affidabilità del modello di superficie di risposta e utilizzare tecniche di ottimizzazione per trovare i valori ottimali delle variabili di input.
- Visualizzazione dei risultati: Fornire strumenti per visualizzare graficamente i modelli di superficie di risposta e interpretare i risultati dell'analisi.
- Generazione di rapporti e documentazione: Produrre rapporti dettagliati sull'analisi dei dati e sui modelli di superficie di risposta, compresi grafici, tabelle e conclusioni.

## 6.1. Test meccanici

Anche se la costruzione del modello rappresenta il fine ultimo di questo studio, non possiamo non esaminare i risultati ottenuti nelle fasi precedenti.

I test che hanno generato la base del modello sono anche stati effettuati con provini al di fuori dello schema cubico, per poter visualizzare quali effetti i singoli allotropi di carbonio potessero sviluppare, abbiamo quindi analizzato una vasta gamma di provini tramite le medesime prove di compressione, flessione e CMOD, nei capitoli seguenti verranno analizzati i risultati.

I provini in esame vogliono validare l'ipotesi per cui l'utilizzo di allotropi carboniosi funzionalizzati incrementa consistentemente le risposte meccaniche dei provini e vuole provare l'esistenza di un effetto sinergico tra fibre, nanotubi e grafene.

Tutte le prove sono state effettuate seguendo i procedimenti di produzione descritti precedentemente per cercare di ridurre l'errore generato tra le varie prove.

### 6.1.1. Prova a flessione

Tabella 6 - Stress massimo raggiunto durante la prova in CMOD

		<b>MAX STRESS[MPa]</b>	<b>Dev.St.</b>
1	Nanotubi	2,10	0,52
2	Nanotubi non funz.	2,81	0,19
3	Grafene	2,00	0,41
4	Grafene non funz.	0,87	0,77
5	Fibre	3,03	0,72
6	Fibre non funz.	1,77	0,33
7	Nanotubi+Grafene	2,58	0,32
8	Nanotubi+Fibre	2,08	0,34
9	Grafene+Fibre	2,38	0,49
10	Nanotubi+Grafene+Fibre	2,52	0,73
11	Nanotubi+Grafene+Fibre	2,05	0,74
12	Bianco	3,40	0,18

Dai valori di sollecitazione massima a rottura valutati con la prova di resistenza a flessione, eseguita in CMOD, riportati nella

Tabella 6, si può notare innanzitutto come non esista un considerevole incremento nella resistenza per tutte le categorie quando il carbonio inserito nella miscela viene funzionalizzato con l'unica eccezione per le fibre, questo può star a significare che l'aggiunta di carbonio in ogni sua forma funzionalizzato o meno non abbia un legame diretto con la variazione della flessione dei vari provini.

Possiamo anche notare come la combinazione in peso di allotropi con diverse dimensioni, non provochi particolari miglioramenti alla flessione escludendo la presenza di un effetto sinergico per quel che riguarda la flessione.

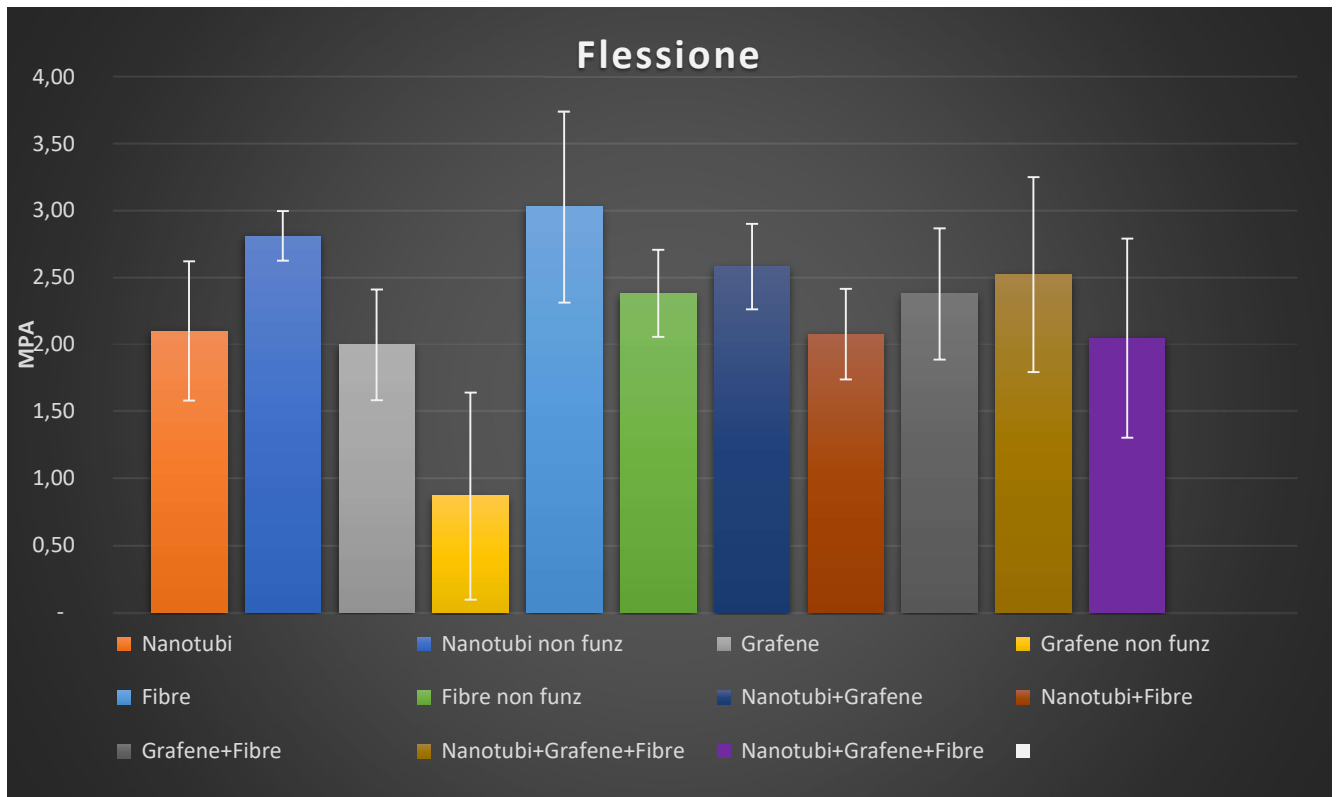


Figura 43 - Comparazione risultati prova a flessione

## 6.1.2. Energia di Frattura

Tabella 7 - Fracture energy calcolata durante la prova in CMOD

		<b>Fracture E [J]</b>	<b>Dev.St.</b>
1	Nanotubi	1,65	0,38
2	Nanotubi non funz.	1,39	0,09
3	Grafene	2,83	0,87
4	Grafene non funz.	1,85	1,23
5	Fibre	10,61	3,47
6	Fibre non funz.	9,29	3,18
7	Nanotubi+Grafene	1,80	0,58
8	Nanotubi+Fibre	10,22	1,78
9	Grafene+Fibre	9,48	2,62
10	Nanotubi+Grafene+Fibre	7,92	2,28
11	Nanotubi+Grafene+Fibre	7,15	1,38
12	Bianco	2,29	0,78

L'energia di frattura è stata valutata calcolando l'area sottesa dalla curva durante la prova a

flessione in CMOD dei compositi. Come mostrato dai valori riportati in Tabella 7, è possibile osservare un incremento significativo dell'energia di frattura in ogni provino contenente fibre, raggiungendo il valore massimo quando tutto il carbonio inserito è appunto composto da fibre funzionalizzate. Questi risultati suggeriscono un'efficace dispersione e un forte legame tra i rinforzanti carboniosi e i prodotti di idratazione del cemento.

I campioni contenenti cariche miste di Nanotubi+Fibre presentano un'energia di frattura comparabile a quella dei campioni contenenti solamente Fibre mettendo in evidenza come l'interazione tra le diverse cariche permetta di ottenere una struttura rinforzante altrettanto efficace nell'impedire il percorso delle cricche ed esercitando un effetto di riempimento più efficace.

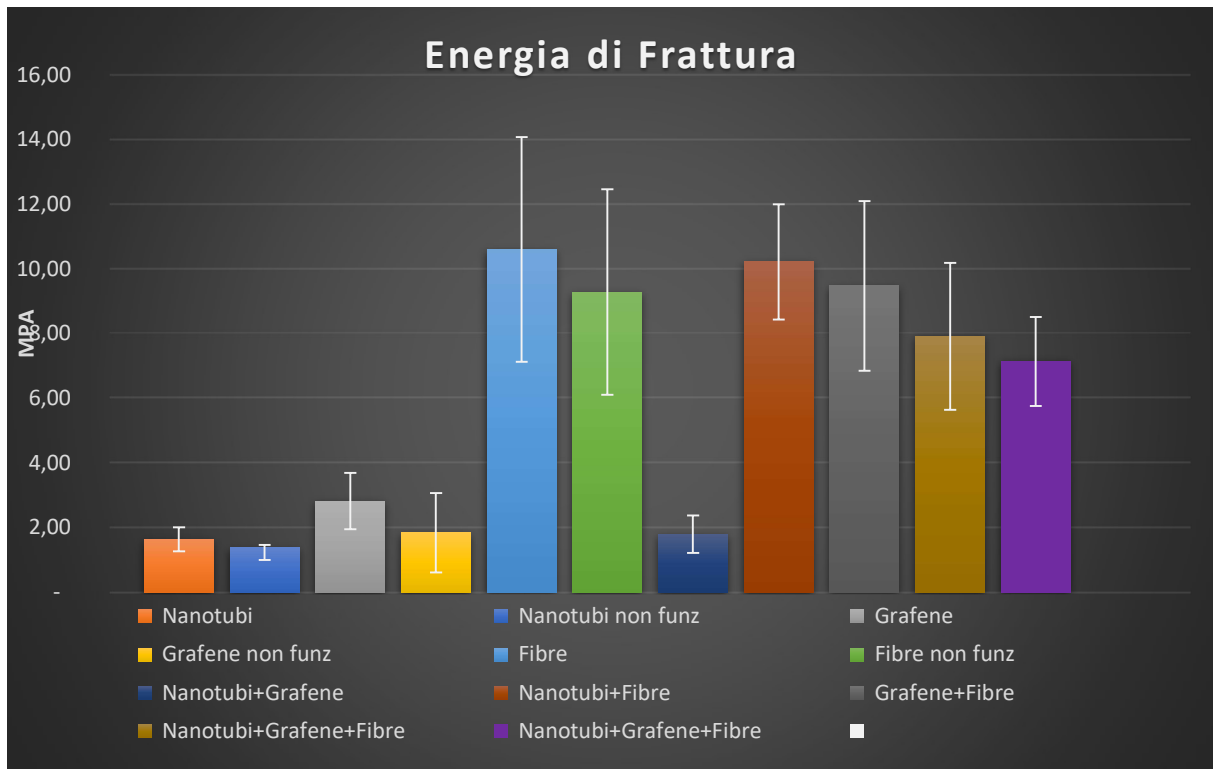


Figura 44 - Comparazione risultati prova CMOD

### 6.1.3. Resistenza a compressione

Tabella 8 - Sforzo di compressione massimo raggiunto

		<b>Compressione [MPa]</b>	<b>Dev.St.</b>
1	<i>Nanotubi</i>	43,50	5,02
2	<i>Nanotubi non funz.</i>	39,67	2,94
3	<i>Grafene</i>	42,56	4,98
4	<i>Grafene non funz.</i>	42,41	3,93
5	<i>Fibre</i>	44,77	3,67
6	<i>Fibre non funz.</i>	39,11	2,83
7	<i>Nanotubi+Grafene</i>	37,50	6,67
8	<i>Nanotubi+Fibre</i>	36,42	4,05
9	<i>Grafene+Fibre</i>	49,56	5,05
10	<i>Nanotubi+Grafene+Fibre</i>	50,12	2,72
11	<i>Nanotubi+Grafene+Fibre</i>	39,27	7,58
12	<i>Bianco</i>	36,34	2,20

In

Tabella 8 vengono riportati i risultati della prova a compressione dei diversi campioni. Considerando come valore medio di resistenza a compressione, definito dalla letteratura, 36 MPa per il cemento Portland possiamo osservare come l'aggiunta di carbonio incrementi, a volte in modo molto consistente, questo valore medio, risultando in un effetto sinergico positivo quando tutti e tre gli allotropi sono inseriti contemporaneamente all'interno della matrice cementizia.

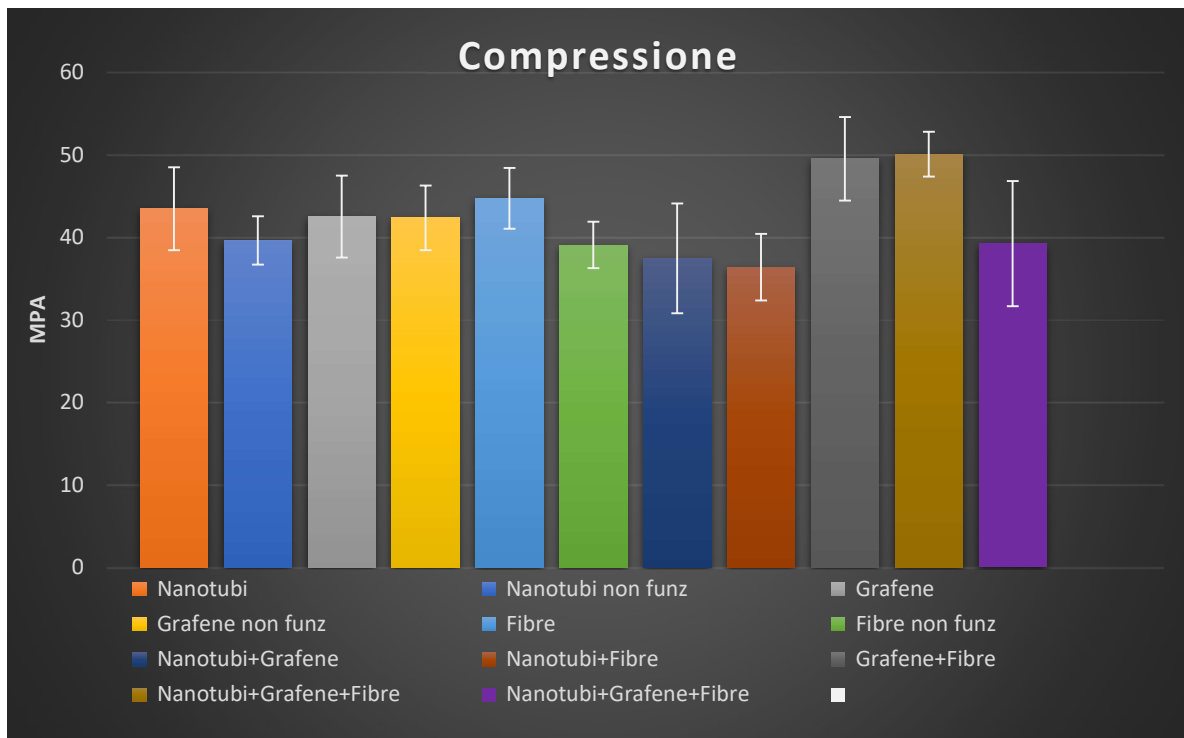


Figura 45 - Comparazione risultati prova di compressione



## 6.2. Model computation

I modelli prodotti da questa fase del processo di ricerca sono fondamentalmente tre, uno per ogni risposta<sup>28</sup>, CAT ci fornisce un'analisi dei dati di input per ognuno dei modelli strutturato in questo modo:

- Matrice di dispersione: fornisce informazioni sulla relazione tra le variabili in un set di dati. La matrice di dispersione è un quadrato simmetrico che contiene le varianze delle singole variabili sulla diagonale principale e le covarianze tra le variabili su altre posizioni della matrice.

$$\Sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1^2 & \sigma_{12} & \dots & \sigma_{1p} \\ \sigma_{21} & \sigma_2^2 & \dots & \sigma_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma_{p1} & \sigma_{p2} & \dots & \sigma_p^2 \end{pmatrix}$$

Dispersion Matrix											
	b0	NT	G	F	NT*G	NI*F	G*F	NT^2	G^2	F^2	
b0	0.1831	0.0	0.0	0.0	0.000	0.000	0.000	-0.0704	-0.0704	-0.0704	
NT	0.0000	0.1	0.0	0.0	0.000	0.000	0.000	0.0000	0.0000	0.0000	
G	0.0000	0.0	0.1	0.0	0.000	0.000	0.000	0.0000	0.0000	0.0000	
F	0.0000	0.0	0.0	0.1	0.000	0.000	0.000	0.0000	0.0000	0.0000	
NT*G	0.0000	0.0	0.0	0.0	0.125	0.000	0.000	0.0000	0.0000	0.0000	
NI*F	0.0000	0.0	0.0	0.0	0.000	0.125	0.000	0.0000	0.0000	0.0000	
G*F	0.0000	0.0	0.0	0.0	0.000	0.000	0.125	0.0000	0.0000	0.0000	
NT^2	-0.0704	0.0	0.0	0.0	0.000	0.000	0.000	0.3732	-0.1268	-0.1268	
G^2	-0.0704	0.0	0.0	0.0	0.000	0.000	0.000	-0.1268	0.3732	-0.1268	
F^2	-0.0704	0.0	0.0	0.0	0.000	0.000	0.000	-0.1268	-0.1268	0.3732	

Figura 46 - Matrice di dispersione Compressione

Dove  $\sigma_i^2$  è la varianza della i-esima variabile, mentre  $\sigma_{ij}$  è la covarianza tra le variabili i e j. Le covarianze  $\sigma_{ij}$  sono misure di quanto due variabili variano insieme. Se  $\sigma_{ij}$  è positiva, significa che le due variabili variano insieme, mentre se è negativa, le due variabili variano in direzioni opposte. Se è vicina a zero, le variabili sono scarsamente correlate.

La matrice di dispersione è utile perché contiene tutte le informazioni sulla variabilità e sulle relazioni tra le variabili nel set di dati.

- Leva e leva massima: la leva statistica è una misura di quanto una singola osservazione contribuisca alla stima dei parametri di un modello statistico. La leva statistica viene spesso utilizzata per identificare eventuali punti dati influenti o outlier, che potrebbero distorcere l'adattamento del modello. Tuttavia, è importante notare che un alto valore di leva non indica necessariamente un'osservazione errata o non valida; potrebbe semplicemente significare che quell'osservazione ha un effetto maggiore sul modello rispetto ad altre.

```
Leverage of the Experimental Points
[1] 0.7947 0.7947 0.7947 0.7947 0.7947 0.7947 0.7947 0.7947 0.5155 0.5155 0.5155 0.5155 0.5155 0.5155 0.1831 0.1831
[17] 0.1831
```

```
Maximum leverage
0.7947
```

Figura 47 – Leva per ogni punto del modello di Compressione e leva massima

<sup>28</sup> Compressione, energia di frattura e flessione

- Gradi di libertà: sono una misura della flessibilità o dell'indipendenza nei dati statistici e vengono utilizzati per garantire l'accuratezza delle inferenze statistiche e delle stime dei parametri. Nei modelli statistici, i gradi di libertà sono utilizzati per determinare il numero di parametri che possono essere stimati in base alla quantità di dati disponibili.

Degrees of freedom  
7

Figura 48 - Numero di gradi di libertà nel modello per la Compressione

- Coefficienti: I coefficienti sono rappresentati come un grafico a barre. L'effetto di ciascun termine sulla risposta viene determinato considerando la sua magnitudine e il suo segno.
  - Magnitudine: coefficienti più grandi indicano un impatto più forte della variabile predittiva sulla risposta, mentre coefficienti più piccoli indicano un'influenza relativamente più debole.
  - Segno: un coefficiente positivo indica che un aumento della variabile è associato a un aumento della variabile di risposta, mentre un coefficiente negativo suggerisce una diminuzione della variabile di risposta con un aumento della variabile predittiva.

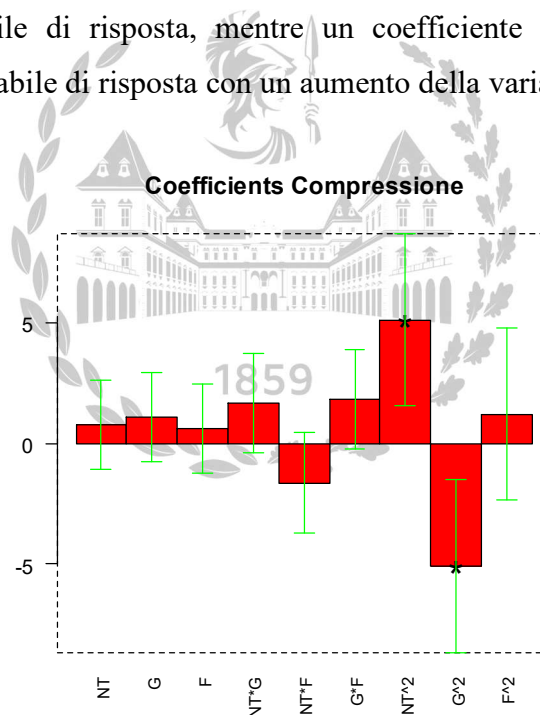


Figura 49 – Grafico dei coefficienti nel modello della Compressione

Nel caso della compressione è possibile vedere come il termine quadratico rappresentante i nanotubi ( $NT^2$ ) ha una magnitudine alta, ciò significa che questa variabile è la più influente nel calcolo predittivo, il valore quadratico del grafene ( $G^2$ ), invece, è inversamente proporzionale al risultato ottenuto; quindi, un suo aumento fa diminuire la previsione della compressione.



- Varianza spiegata: la varianza spiegata è la parte della varianza totale di un insieme di dati che può essere attribuita alla variazione causata da uno specifico fattore o variabile indipendente in un modello statistico. Essa rappresenta la quantità di variazione nei dati che è stata modellata o spiegata dalle variabili indipendenti incluse nel modello. In termini più semplici, la varianza spiegata indica quanto della dispersione dei dati può essere compresa e predetta dal modello statistico utilizzato.

```
% Explained Variance
60.17
```

Figura 50 - Varianza spiegata nel modello della Compressione

- Valore adattati: è il valore predetto o stimato della variabile dipendente in un modello statistico per una specifica combinazione di valori delle variabili indipendenti. In sostanza,

```
Fitted Values
[1] 42.48 43.96 43.39 38.34 37.71 45.86 45.85 47.48 46.25 47.80 42.49 43.75 35.75 37.93 41.93 41.93 41.93
```

Figura 51 - Valori adattati al modello della Compressione

è il risultato ottenuto applicando il modello statistico ai dati osservati, che rappresenta la previsione del modello per la variabile dipendente.

43,56	42,57	40,91	38,63	37,18	48,10	47,00	46,15	47,03	47,99	41,09	46,12	38,24	36,41	39,44	41,27	43,13
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Figura 52 - Valori di Compressione effettivamente ottenuti dalle prove meccaniche

- Residui: in statistica si riferiscono alla differenza tra i valori osservati e i valori predetti da un modello statistico. In termini più semplici, i residui rappresentano gli errori residui o le discrepanze tra i dati osservati e i valori previsti dal modello.

```
Residuals
[1] -1.0838 1.3882 2.4782 -0.2898 0.5322 -2.2358 -1.1458 1.3262 -0.7806 -0.1886 1.3994 -2.3686 -2.4926 1.5234
[15] 2.4862 0.6562 -1.2038
```

Figura 53 - Residui per il modello della Compressione

### 6.2.1. Superfici di risposta

Le superfici di risposta sono uno strumento analitico utilizzato nell'ambito della statistica e dell'ottimizzazione sperimentale. Sono particolarmente utili nell'ambito della progettazione e dell'ottimizzazione di processi o prodotti, dove l'obiettivo è massimizzare o minimizzare una certa risposta in funzione di più variabili di input.

Vengono costruite utilizzando modelli matematici che approssimano il comportamento del sistema studiato. Una volta costruito il modello, è possibile visualizzare la relazione tra le

variabili di input e la risposta attraverso grafici o mappe tridimensionali, che rappresentano la superficie di risposta.

Le superfici di risposta consentono di identificare rapidamente le combinazioni ottimali di variabili di input per ottenere la risposta desiderata, o di individuare regioni in cui la risposta è particolarmente sensibile alle variazioni delle variabili di input. Questo rende le superfici di risposta uno strumento prezioso per l'ottimizzazione dei processi e la progettazione di prodotti.

Le superfici di risposta sono rappresentate in uno schema cubico, la risposta e le variabili sono in totale quattro; quindi, non possono essere tutte rappresentate contemporaneamente, una delle variabili viene arbitrariamente scelta e impostata ad un valore prefissato pari a -1, 0, +1, che corrisponde al peso di 0,064 g, 0,097 g, 0,129 g.

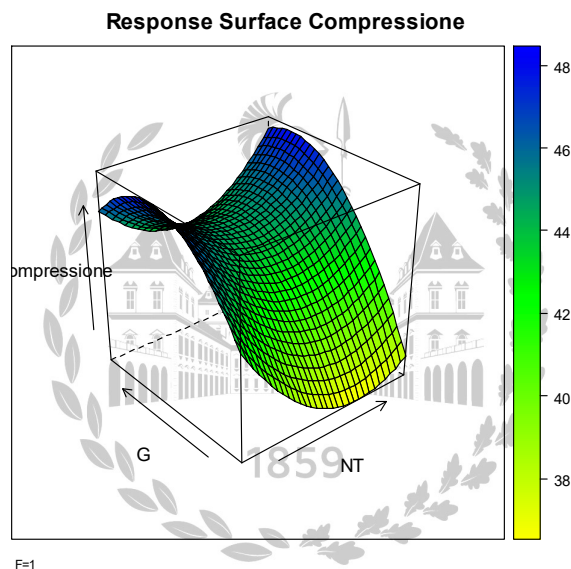
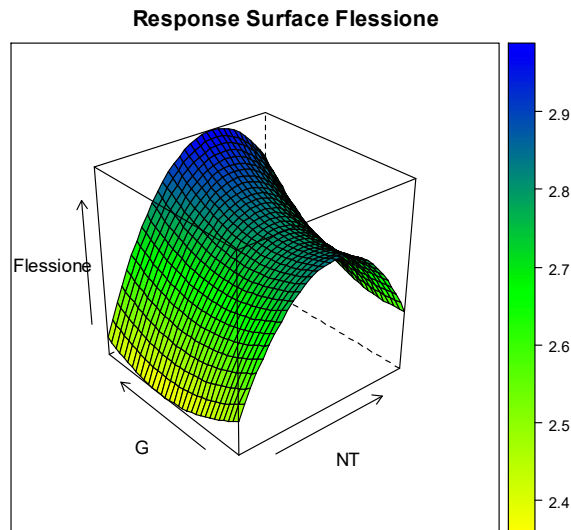
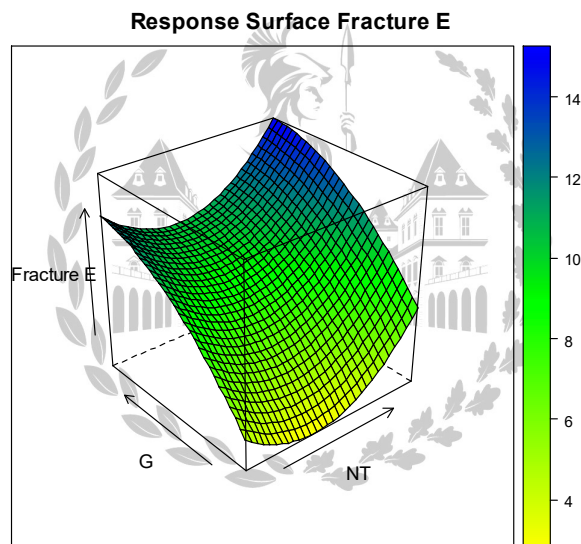


Figura 54 - Superficie di risposta della Compressione



F=1

Figura 56 - Superficie di risposta della Flessione



F=1

Figura 55 - Superficie di risposta della Energia di frattura

Dalle, Figura 54, Figura 55 e Figura 55, possiamo notare come due delle variabili, G e NT<sup>29</sup>, siano osservate lungo i lati della faccia inferiore del cubo mentre l'altezza misura la risposta analizzata. Il valore della terza variabile per tutti e tre i grafici è fissato a valore di +1, perché con quello specifico valore le risposte sono sempre migliori, il che decreta le fibre come l'allotropo carbonioso più indispensabile, soprattutto per quel che riguarda l'energia di frattura.

Le superfici descrivono l'andamento predetto dal modello in tutti i punti del modello stesso, rendendo più evidenti i massimi predetti con il colore blu.

<sup>29</sup> Quantità di grafene e nanotubi

Per tutte le superfici il massimo assoluto o un massimo relativo è situato nella zona del vertice opposto allo 0 del modello, descrivendo una zona non molto ampia, la scelta che dobbiamo ora compiere è quella di definire l'obiettivo della ricerca, abbiamo trovato i punti di massimo predetti per le tre risposte, ma possiamo procedere ulteriormente ricercando il punto con le caratteristiche migliori in tutti e tre gli ambiti.

### 6.2.2. Fronte di Pareto o ottimo paretiano

Il principio di Pareto afferma che in molte situazioni, circa l'80% degli effetti derivi dal 20% delle cause, o che circa l'80% delle conseguenze provenga dal 20% delle fonti. In altre parole, una minoranza dei fattori contribuisce alla maggior parte degli effetti osservati, mentre la maggioranza dei fattori ha un impatto relativamente minore. Questo concetto è stato formulato dall'economista italiano Vilfredo Pareto alla fine del XIX secolo, e da allora è stato ampiamente applicato in diversi campi, tra cui economia, gestione aziendale, analisi dei dati, e molti altri. Nell'ambito dell'analisi dei dati, il principio di Pareto può essere applicato in diversi modi per individuare le variabili più significative o influenti all'interno di un dataset.

- Feature selection: Quando ci si trova di fronte a un gran numero di variabili, il principio di Pareto può aiutare a identificare le variabili più importanti per il modello o l'analisi. Concentrandosi sulle top feature che spiegano la maggior parte della variazione, è possibile semplificare il modello e migliorare la sua interpretabilità.
- Anomalie e outlier detection: Nell'individuare anomalie o outlier in un dataset, il principio di Pareto può essere utile per focalizzarsi sui pochi casi che contribuiscono maggiormente a deviazioni significative dalla norma. Questo aiuta a concentrare le risorse sull'analisi e la gestione delle anomalie più rilevanti.
- Riduzione della dimensionalità: In molti casi, un numero elevato di dimensioni può rendere complesse le analisi e portare al problema della "maledizione della dimensionalità". Utilizzando il principio di Pareto, è possibile identificare un sottoinsieme di variabili che spiegano la maggior parte della variabilità nel dataset, semplificando così l'analisi e riducendo il rischio di overfitting.
- Segmentazione dei clienti o dei mercati: nell'analisi dei dati relativi ai clienti o ai mercati, il principio di Pareto può aiutare a identificare i segmenti più importanti o redditizi. Concentrandosi su questi segmenti di alto valore, è possibile ottimizzare le strategie di marketing e di vendita per massimizzare il rendimento complessivo.
- Ottimizzazione delle risorse: utilizzando il principio di Pareto, è possibile concentrare le risorse analitiche su quelle variabili o casi che hanno il maggiore impatto

sull'obiettivo dell'analisi. Questo aiuta a massimizzare l'efficacia dell'analisi e a ottenere risultati più significativi con minori sforzi.

Il “Fronte di Pareto” è un'altra applicazione del principio di Pareto. In questo contesto, un fronte di Pareto rappresenta un insieme di soluzioni ottimali non dominate, dove "non dominate" significa che non esiste un'altra soluzione che sia migliore in tutti le risposte contemporaneamente. In altre parole, un fronte di Pareto mostra tutte le soluzioni che non possono essere migliorate in un obiettivo senza peggiorare almeno un altro obiettivo.

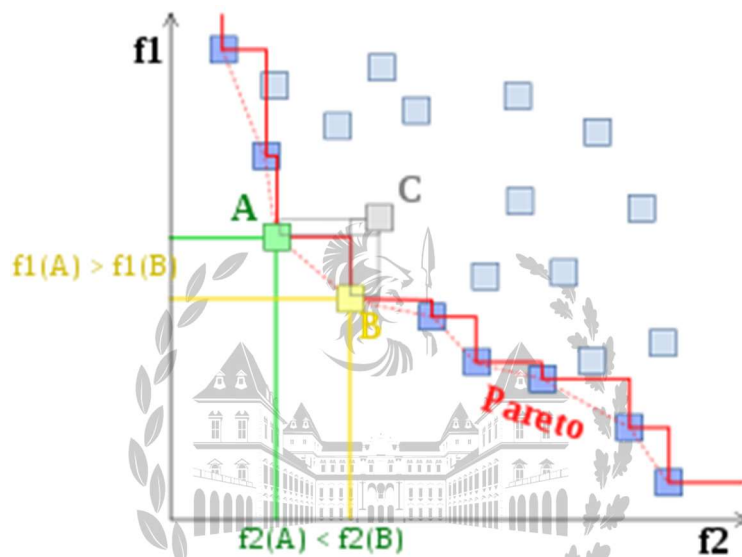


Figura 57 - Concetto fronte di Pareto

Il concetto di ottimo paretiano ci permette di avere un'idea più chiara di come strutturare le fasi successive della ricerca.

Con l'utilizzo di CAT possiamo analizzare un numero arbitrario di punti delle superfici di risposta alla ricerca di quelli che non sono dominati, abbiamo analizzato più di 500 punti per ciascuna superficie di risposta, ottenendo dieci punti che massimizzano le tre risposte.

	Compressione pred	Fracture E	Flessione pred
5	38.06	6.52	3.05
6	39.05	7.76	3.04
7	41.04	9.80	3.01
8	44.03	12.67	2.96
32	50.08	12.36	2.58
40	50.50	11.60	2.46
96	49.27	12.55	2.60
496	48.99	15.04	2.77
504	48.69	15.56	2.85
512	47.39	15.72	2.93

Figura 58 - Punti che compongono il fronte di Pareto

Per il nostro studio abbiamo attribuito valori differenti alle tre risposte posizionando al gradino più alto del podio, la compressione come caratteristica più importante e caratterizzante dei provini, al di sotto di essa l'energia di frattura e come caratteristica meno importante la flessione. Questa scelta si rivela di estrema importanza quando dobbiamo scegliere il provino che consideriamo il "Best Case" ovvero quello con le caratteristiche migliori, la nostra scelta ricade sul numero 504 le cui coordinate, all'interno del modello sono, Nanotubi (NT): 0,129g – Grafene(G): 0,120g – Fibre (F): 0,129g.

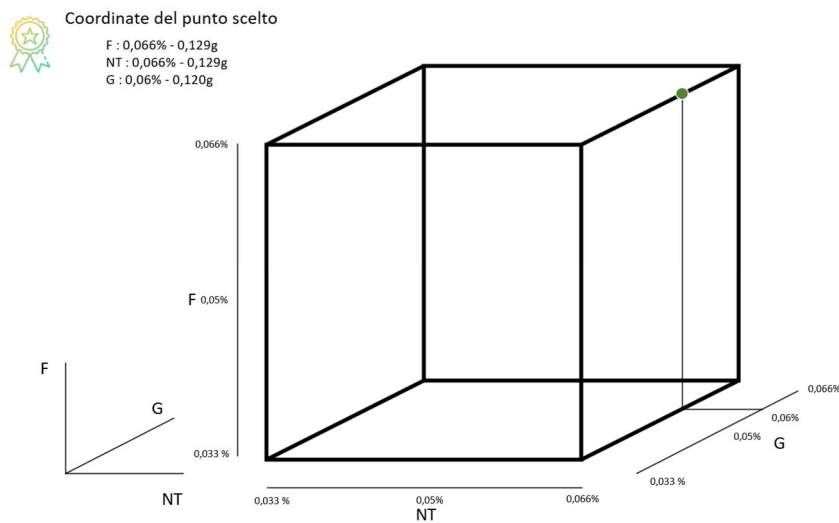


Figura 59 - Posizione punto scelto come miglior scenario

	Compressione predetta	Fracture E predetta		Flessione predetta		Lower	Upper		
		Lower	Upper	Lower	Upper				
96	49,27	44,38	54,15	12,55	5,32	19,78	2,6	1,93	3,27
496	48,99	43,79	54,19	15,04	7,15	22,93	2,77	2,05	3,50
504	48,69	43,43	53,95	15,56	7,60	23,52	2,85	2,11	3,58
512	47,39	41,41	53,38	15,72	6,71	24,74	2,93	2,10	3,76

Tabella 9 - Valori delle risposte predette per il miglior scenario

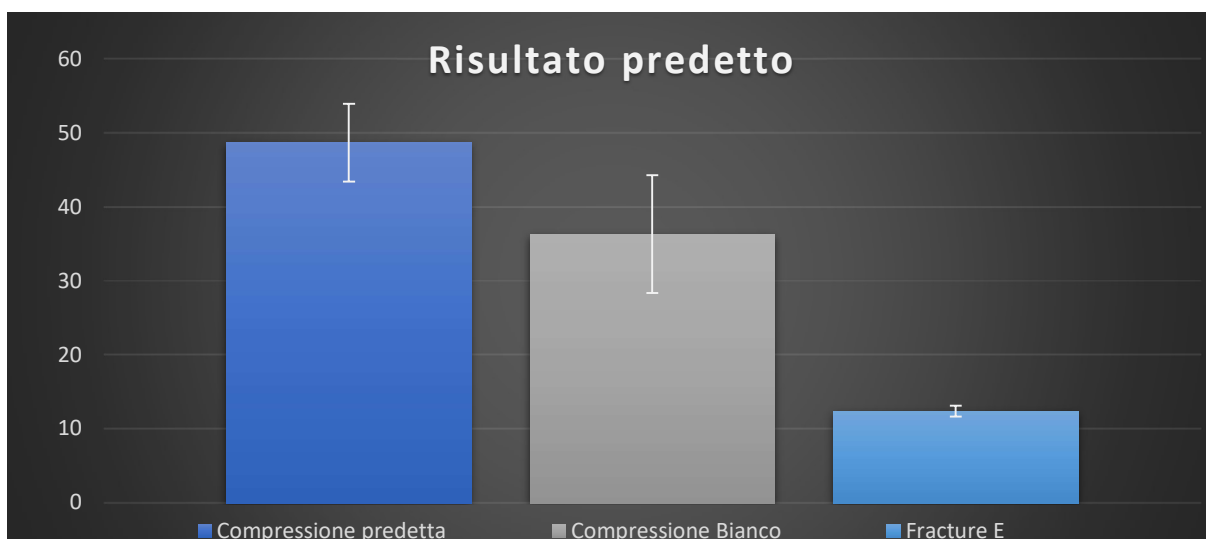


Figura 60 - Grafico valori delle risposte predette per il miglior scenario

### 6.2.3. Miglior scenario reale

Con le medesime tecniche descritte precedentemente è stato prodotto il provino con le stesse quantità di carbonio del provino predetto per osservare di quanto il modello si allontana dalla realtà.

Il risultato dall'analisi dati è rappresentato nella Tabella 10 e nella Figura 61.

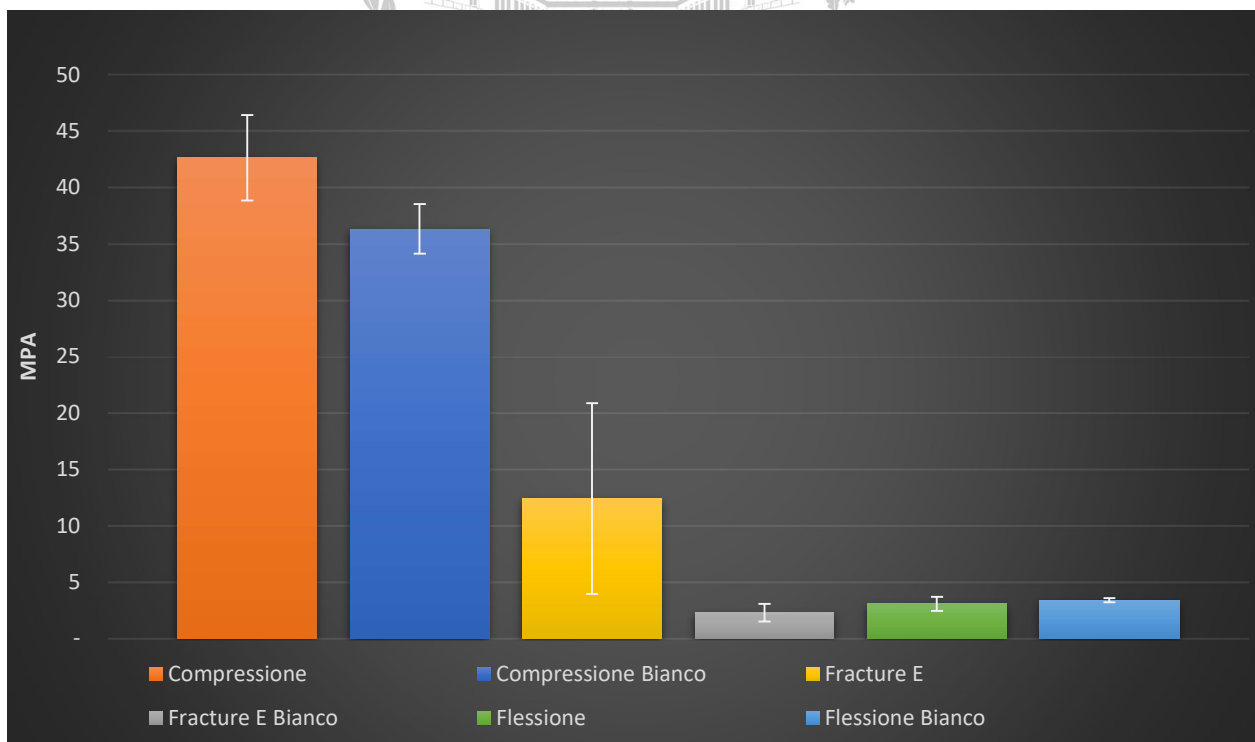


Figura 61 - Rappresentazione grafica risultati miglior scenario

Tabella 10 - Risultati analisi dati per il miglior scenario

	Flessione	Fracture E	Compressione		Flessione	Fracture E	Compressione
TF_1	3,65	7,77	44,28		3,07	12,42	42,66
TF_2	2,65	5,84	46,77	$\sigma^2$	0,64	8,45	3,79
TF_3	2,40	11,44	41,70				
TF_4	3,59	24,61	37,89				

#### 6.2.4. Comparazione dei risultati

La comparazione dei dati avviene in modo immediato come può essere osservato nell'Figura 62.

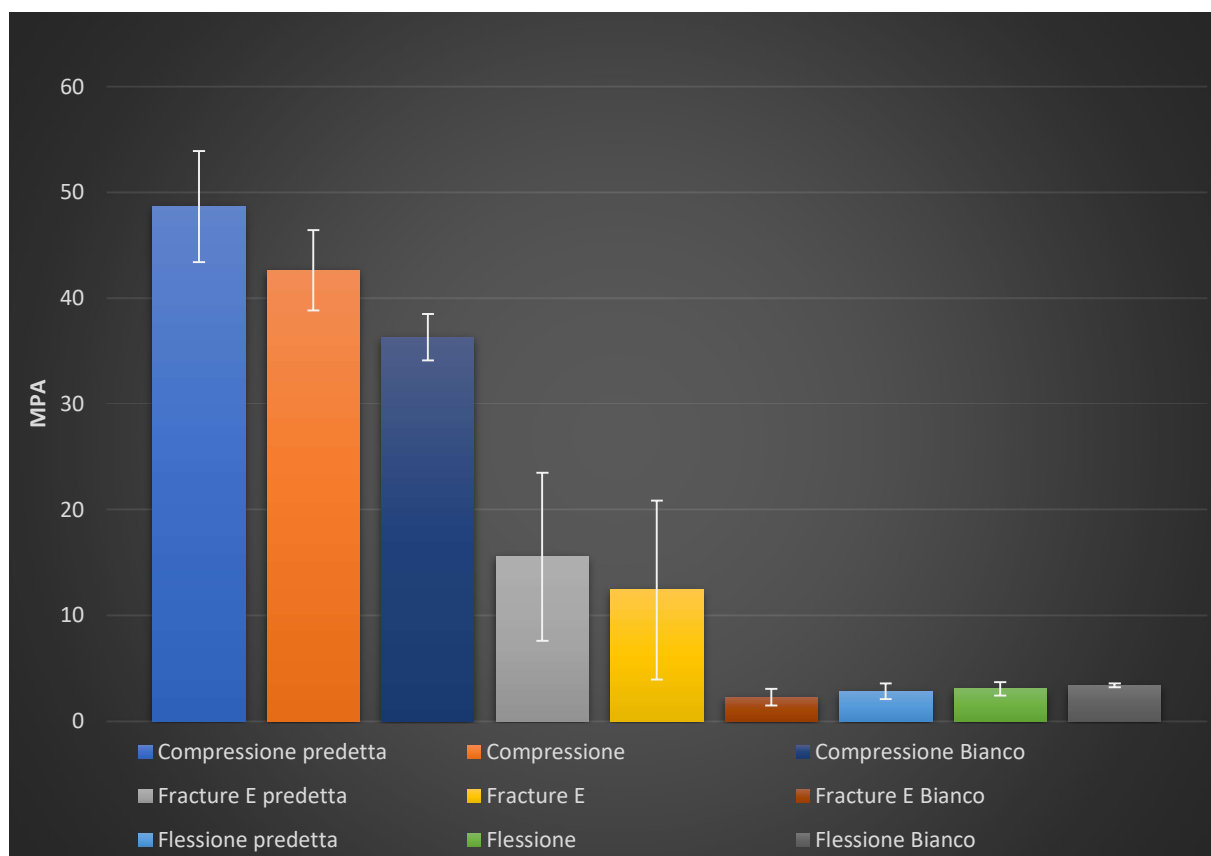


Figura 62 - Comparazione dei risultati

La Figura 62 rappresenta la comparazione dei risultati ottenuti tra quello che ci prevedevamo essere il provino con le caratteristiche migliori e la sua controparte “reale”, quindi prodotta in laboratorio.

Tramite il modello saremmo stati in grado di analizzare anche i punti di massimo per ogni singola risposta, utilizzando le superfici di risposta mostrate nei capitoli precedenti, ma



abbiamo preferito procedere con la ricerca del provino con valori massimi in tutte e tre le risposte.

Il valore di compressione che abbiamo considerato come il più significativo è leggermente inferiore alle aspettative predette dal modello ma, comunque all'interno dell'intervallo di errore, e lo stesso vale per l'energia di frattura. La flessione è un caso a sé, infatti, il modello non dovrebbe prevedere in modo accurato la risposta perché non sembra avere un legame forte e diretto con l'aggiunta del carbonio in nessuna delle sue forme utilizzate in questa ricerca.

In generale possiamo affermare che l'aggiunta di carbonio, a prescindere dalla forma, all'interno della matrice cementizia incrementa in modo sostanziale o meno le risposte meccaniche del materiale stesso, con questo studio abbiamo cercato di comprendere in modo più chiaro quali risposte dipendono da quali variabili di input.

## 7. Conclusioni

Come già citato in precedenti studi, l'impiego di nanotubi di carbonio, grafene e fibre di carbonio all'interno dei materiali compositi può promuovere un incremento delle prestazioni della matrice. Tuttavia, è evidente che l'interazione tra la matrice e il rinforzo non sempre raggiunge livelli ottimali. Lo scopo di questo lavoro di ricerca è stato quello di sviluppare materiali compositi cementizi con rinforzi carboniosi funzionalizzati al fine di ottimizzare l'interazione con la matrice. L'obiettivo finale di questo studio è la produzione di materiali cementizi con migliori proprietà meccaniche, per creare un materiale che raggiunga prestazioni sempre migliori.

I rinforzi carboniosi possono contribuire al miglioramento delle proprietà dei compositi cementizi solo se riescono a disperdersi nell'acqua ed a stabilire un solido legame con la matrice cementizia. Come dimostrato in questo studio, tali risultati sono ottenuti attraverso una leggera funzionalizzazione chimica della superficie. La presenza di gruppi funzionali idrofilici facilita una migliore dispersione del rinforzo carbonioso nell'acqua e, di conseguenza, nel composto finale. Questi stessi gruppi funzionali interagiscono con la struttura chimica del cemento, agevolando la formazione di legami secondari tra rinforzo e matrice, con conseguente aumento delle proprietà. Tuttavia, un'eccessiva funzionalizzazione della superficie può influire negativamente sulle proprietà del composto, generando difetti sulla superficie del rinforzo che compromettono le sue proprietà intrinseche. Inoltre, un'eccessiva presenza di gruppi funzionali può ridurre la quantità di acqua disponibile per l'idratazione del cemento, influenzando la qualità finale del prodotto.

In questo studio, è stato anche esaminato come l'utilizzo di un modello statistico predittivo possa semplificare il lavoro di produzione dei provini riducendo il numero di campioni da preparare. Utilizzando le superfici di risposta come strumento di previsione delle caratteristiche dei provini.

Il miglioramento delle proprietà meccaniche dei compositi è stato riscontrato soprattutto durante la prova a CMOD per il calcolo dell'energia di frattura chiaramente correlato alla presenza di fibre nella matrice, anche la compressione ha subito un, anche se più leggero, incremento; mentre non sono stati osservati miglioramenti significativi durante la prova a flessione che non sembra avere una chiara correlazione con la presenza di carbonio.

## 7.1. Valutazioni conclusive sul modello

Con questa ricerca si è esplorato un campo estremamente nuovo nell'ambito della produzione di materiali, utilizzare metodi statistici e probabilistici al fine di prevedere il comportamento del cemento e degli allotropi del carbonio in esso aggiunti.

In ambito accademico e di ricerca più in generale sono pochissimi i paper prodotti su questo argomento che può e deve essere esplorato più a fondo nel prossimo futuro visti i risultati raggiunti.

Il modello costruito può prevedere in modo pressoché preciso l'andamento delle curve per quel che riguarda la compressione, con una varianza spiegata pari al 60% circa, in modo meno preciso l'energia di frattura, con una varianza spiegata del 15% circa.

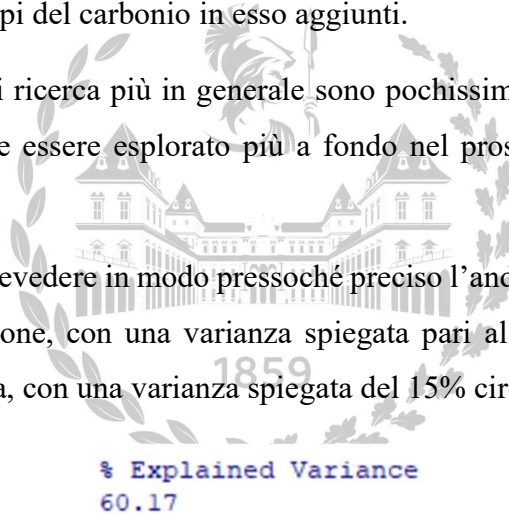


Figura 63 - Varianza spiegata Compressione

% Explained Variance  
14.67

Figura 64 - Varianza spiegata Fracture Energy

Poter prevedere con maggior accuratezza le risposte dei provini è possibile, incrementando la precisione nei processi prodotti dei provini che definiscono i limiti del modello stesso, con operazioni più metodiche e standardizzate, e con operatori più esperti.

## 7.2. Limiti e futuro della ricerca

Questo tipo di ricerca esplora confini non ancora raggiunti e ha incredibili margini di sviluppo. Questo tipo di procedimento potrebbe essere utilizzato in moltissimi ambiti di ricerca e sviluppo e portare ad una vera e propria innovazione nel modo in cui si fa ricerca.

Sicuramente sviluppare un modello predittivo più preciso è il limite attuale ma con qualche accorgimento in più si potrebbero raggiungere livelli di accuratezza ancora maggiori.

"E nel mezzo del caos, c'è anche una grande opportunità." - Albert Einstein



## Bibliografia

- [1] D. G. T. J. B. I. B. L. C. Joseph, "Self-healing cementitious materials: a review of recent work" Construction Materials, 2011.
- [2] C. R. G. M. V. Fabbrocino<sup>1</sup>, «"L'analisi dinamica sperimentale e il monitoraggio delle strutture esistenti"».
- [3] W.Kurz, J. Mercier e G.Zambell, «"Introduzione alla scienza dei materiali",» 1993.
- [4] B. S. P. Cement, «Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements,» 2011.
- [5] E. Gartner, «"Industrially interesting approaches to 'low-CO<sub>2</sub>' cements",» 2004.
- [6] M. Collepardi, «Scienza e tecnologia del calcestruzzo: il cemento, l'idratazione e indurimento del cemento,» 1991.
- [7] L. Coppola, Concretum, 2007.
- [8] T. N. T. I. F. N. M. S. R. S. H. T. N. T. I. a. F. N. M. S. Rajeb Salem Hwidi, «"Characterization of Limestone as Raw Material to Hydrated Lime",» 2018.
- [9] F. M. L. a. T. O. Mason, «Cement - Extraction and processing,» 2019.
- [10] S. S. L. a. A. U. M. Nuhu, «"Effects and control of chemical composition of clinker for cement production." International Journal of Control Science and Engineering,» 2020.
- [11] E. D. J. P. a. L. B. Mark Whittaker, «"The Effects of Prehydration on Cement Performance",» 2010.
- [12] P. C. H. a. M. L. Frederick M. Lea, «"Lea's chemistry of cement and concrete"».
- [13] R. N. S. M. M. P. Luca Lavagna, «Functionalization as away to enhance dispersion of CNTs in matrices: A review».
- [14] Iijima, «S. Helical microtubules of graphitic carbon».
- [15] V. L. L.V. Radushkevich, «O strukture ugleroda, obrazujucesjsja pritermiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte».
- [16] J. A. Dresselhaus MS, «Characterizing Graphene, Graphite, and CarbonNanotubes by Raman Spectroscopy».
- [17] A. J. E. G. R. J. A. M. A. J. A. Bhatt, «Carbon Nanotubes: A Promising Carrier for Drug Delivery and Targeting».

- [18] Y. R. H. J. C.-M. a. A. G. Menachem Motiei, «Preparing Carbon Nanotubes and Nested Fullerenes from Supercritical CO<sub>2</sub> by a Chemical Reaction».
- [19] Q. Z. G. L. J.-Q. H. M.-Q. Z. & F. W. Zhou Yang, «Coupled process of plastics pyrolysis and chemical vapor deposition for controllable synthesis of vertically aligned carbon nanotube arrays».
- [20] N. M. J. E. R. J. R. S. R. F. J.J. Schneider, «Catalyst free growth of a carbon nanotube–alumina composite structure».
- [21] J. G. Lavin, «Carbon Fibres. In: High performance fibres.».
- [22] E. M. M. M. I. N. T. P. Girolamo Di Francia, «Il grafene: proprietà, tecniche di preparazione ed applicazioni».
- [23] J. Robinson, «Reduced Graphene Oxide Molecular Sensors,» 2008.
- [24] A. Ferri, «High performance textile applications,» 2015.
- [25] N. G. C. E. K. J. L. Junrong Yu, «controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution».
- [26] H. D. W. G. M. Linda Vaisman, «The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes,» 2006.
- [27] M. S. F. G. P. M. Lavagna L, «Cement-based composites containing functionalized carbon fibers.,» 2018.
- [28] J. C.-R. L. M.-T. A. M.-P. R. V.-C. F. Avilés, «Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization,» 2009.
- [29] F. W. M. U. T. A. I.D. Rosca, «Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid,» 2005.
- [30] L. W.-H. C. Y.-C. Chiang Y-C, «The influence of treatment duration on multiwalled carbon nanotubes functionalized by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> oxidation.,» 2011.
- [31] M. S. B. S. Pavese M, «An analysis of carbon nanotube structure wettability before and after oxidation treatment,» 2008.
- [32] B. Mather, "Concrete durability."Cement and Concrete Composites, 2004.
- [33] N. Mohamad, "Environmental impact of cement production and Solutions: A review.", 2022.
- [34] B. & M. A. Bakht, «“Structural Health Monitoring”,» 2015.
- [35] G. S. a. L. Juniper, ««Coal utilisation in the cement and concrete industries»,» 2013.
- [36] «The Effects of Prehydration on Cement Performance».
- [37] «Standard Terminology Relating to Concrete and Concrete Aggregates».

[38] S. a. S. H. H. Uchikawa, ««Flocculation structure of fresh cement paste determined by sample freezing»,» 1987.

[39] A. G. Santagati, «Materiali cementizi con incrementata resistenza e conduttività elettrica».

## Ringraziamenti

Questo traguardo, come tutti quelli che verranno, lo voglio dedicare a coloro che sono rimasti anche nei momenti in cui avrei preferito abbandonarli.

Mamma

Papà

Matteo

Giorgio

Fabio

Luca

Gaia

Campe

Ludovica

E a tutti gli altri...

