



Ricerca di Sistema elettrico

Effetto dell'ossido di grafene sulle proprietà meccaniche, termiche e reologiche del cemento

Maria Rita Mancini, Lorenzo Petrucci, Daniele Mirabile Gattia,
C. Russo, F. Girardi, M.F. De Ricciardis

EFFETTO DELL'OSSIDO DI GRAFENE SULLE PROPRIETÀ MECCANICHE, TERMICHE E REOLOGICHE DEL CEMENTO

MARIA RITA MANCINI, LORENZO PETRUCCI, DANIELE MIRABILE GATTIA,

C. RUSSO, F. GIRARDI, M.F. DE RICCIARDIS

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

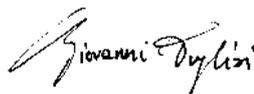
Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Efficienza energetica e risparmio di energia negli usi finali elettrici e interazione con altri vettori energetici"

Progetto: D1 Tecnologie per costruire gli edifici del futuro

Obiettivo: A Soluzioni innovative per l'efficientamento degli edifici

Responsabile del Progetto: Ing. Giovanni Puglisi ENEA

Handwritten signature of Giovanni Puglisi in black ink.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 <i>PRODUZIONE DELL’OSSIDO DI GRAFENE</i>	6
2.1.1 <i>Purificazione mediante micro filtrazione tangenziale a membrana</i>	7
2.1.2 <i>Caratterizzazioni del GO</i>	11
2.2 <i>PREPARAZIONE DI CAMPIONI A BASE CEMENTO ADDITIVATI CON GO</i>	13
2.2.1 <i>Cura dei campioni in camera climatica</i>	18
2.2.2 <i>Caratterizzazione dei campioni dopo cura.</i>	18
2.3 <i>TESTS DI COMPRESSIONE.</i>	28
2.4 <i>TESTS DI CONDUCIBILITÀ TERMICA (K)</i>	32
2.5 <i>CONCLUSIONI</i>	35
3 RIFERIMENTI	36

Sommario

In quest'anno di ricerca, le attività sperimentali hanno riguardato principalmente la produzione di paste a base di cemento Tipo II/A-LL 42,5 R (miscela al calcare 6%-20%) additivate con diverse quantità di GO nel range 0.025%-0.057% allo scopo di studiare l'effetto dell'ossido di grafene sulle proprietà, termiche, meccaniche e reologiche del cemento. Per valutare l'effetto dell'omogeneità della pasta (Cemento + %GO) sono state eseguite due tipi di procedure in cui il GO è mescolato al cemento in forma solida Tipo (S-S) o dispersa in soluzione acquosa Tipo (S-L) prima di procedere all'impasto. È stata inoltre studiata l'influenza del GO sulla lavorabilità della pasta ed è stato osservato che la viscosità dell'impasto contenente GO è minore rispetto a quello del cemento puro dopo 50 min dalla preparazione. Tutti i provini dopo la cura effettuata in camera climatica a 25°C con umidità del 95% x 28 giorni sono stati caratterizzati mediante tecniche quali TG/DTA, XRD, FT IR, SEM. I risultati delle analisi TG/DTA hanno evidenziato l'effetto del GO sull'idratazione del cemento mostrando una quantità di acqua maggiore nei provini contenenti l'additivo. Le analisi strutturali XRD e SEM hanno confermato la presenza di tutte le fasi caratteristiche dei prodotti d'idratazione del cemento mentre non sono state individuate fasi cristalline secondarie dovute all'interazione del GO con le fasi di cemento. I valori di densità di bulk dei provini contenenti GO in tutti i casi sono stati più bassi rispetto ai valori dei loro rispettivi cementi puri.

I test di resistenza a compressione hanno evidenziato come i provini arricchiti con GO mostrano una resistenza a compressione maggiore rispetto al solo Cemento di circa il 33%. Tali risultati sono in accordo con quanto riportato in letteratura con cementi portland di tipo I.

Allo scopo di ridurre i costi ed aumentare la sostenibilità ambientale del processo di produzione dell'ossido di grafene si è promosso uno scale-up del processo di sintesi aumentando del 50% la quantità di grafite commerciale processata per batch ottenendo buoni valori di resa di reazione. Inoltre in quest'ottica è stato ottimizzato, mediante tecnologie di micro-filtrazione tangenziale a membrana, il processo di purificazione.

Per valutare il comportamento termico dei compositi (Cemento +%GO) in vista di un loro uso nell'ambito degli edifici con caratteristiche di alta efficienza energetica e a energia quasi zero sono state fatte misure di conducibilità termica sui provini prodotti. A tal fine è stato condotto inizialmente uno studio di fattibilità finalizzato sia alla determinazione dei parametri operativi idonei (dimensione del sensore, potenza da applicare al sensore e tempo di applicazione) sia all'individuazione della geometria da usare per la preparazione dei campioni. In particolare, a questo scopo sono stati utilizzati vari campioni in accoppiamento con diversi sensori.

I test di conducibilità termica sono stati condotti sui provini di adatta geometria e a diverso contenuto di GO, dopo la cura in camera secca per 28 giorni a 25°C e 95% di umidità. I risultati hanno mostrato che l'aggiunta del GO (0.03%-0.05%) nel cemento, anche se in piccole quantità, ha comportato un incremento della conducibilità termica di circa il 7%. In questo caso non possiamo far riferimento ai dati di letteratura in quanto, a nostra conoscenza, i nostri dati sono i primi pubblicati riguardanti questi tipi di materiali compositi. I buoni risultati di maggiore conducibilità termica e resistenza insieme a quelli di minore densità ottenuti sui compositi di cemento + GO, rendono le prospettive di sviluppo futuro di questi compositi attraenti per applicazioni che richiedono un nuovo materiale che riduca il fabbisogno energetico per la costruzione, il funzionamento e la riqualificazione degli edifici (un esempio di applicazione tecnologica di tali compositi potrebbe essere il loro utilizzo negli impianti di riscaldamento elettrico e/o idraulico a pavimento).

1 Introduzione

Il miglioramento della prestazione energetica degli edifici è un aspetto di fondamentale importanza dato l'elevato consumo di energia (circa il 40% di energia primaria nei paesi sviluppati) per la costruzione, il funzionamento e la riqualificazione degli edifici. A tale riguardo, è stata pubblicata la nuova direttiva europea in vigore dal luglio 2018 ((UE) 2018/844) [1] che dovrà essere recepita entro il 10 marzo 2020 da tutti i paesi appartenenti alla comunità europea in cui sono suggerite anche le strategie a lungo termine riguardanti gli edifici con caratteristiche di alta efficienza energetica e a energia quasi zero [2-5]. L'obiettivo della direttiva è di ridurre il consumo di energia necessaria a soddisfare il fabbisogno energetico associato all'uso normale degli edifici attraverso l'introduzione di sistemi innovativi ad alta efficienza riguardanti per esempio il comfort abitativo (che tiene conto della temperatura, della qualità dell'aria, dell'acustica e della luminosità), la sicurezza in caso d'incendi e l'adeguata protezione dagli eventi sismici[1]. Per una soluzione a tali problematiche, in questi ultimi anni, la ricerca si sta orientando verso tecnologie e materiali innovativi. In particolare per quanto riguarda i materiali innovativi per la costruzione di edifici del futuro, molta attenzione nella ricerca è posta verso i materiali a matrice carboniosa come i nano tubi, il grafene, l'ossido di grafene (GO) e l'ossido di grafene ridotto (rGO) per il loro impiego come additivi al fine di migliorare l'efficienza energetica dei materiali impiegati negli edifici. Questi materiali e in particolare l'ossido di grafene li troviamo utilizzati ad esempio come additivi nelle vernici fotocatalitici per il miglioramento della qualità dell'aria negli edifici (promuovono la degradazione degli inquinanti azotati e dei composti chimici volatili, VOC (dall'inglese Volatile Organic Compounds) formati da molecole di diversa natura) [6-10], per la purificazione dell'acqua [11], o nei compositi per applicazione di schermatura d'interferenza elettromagnetica [12]. Inoltre sono coinvolti nello sviluppo di tecnologie per il controllo adattivo della luce solare che penetra negli edifici attraverso le finestre [13]. In quest'ambito, l'attività di ricerca iniziata nella precedente annualità all'interno dell'Accordo di Programma con il tema di ricerca: *Edifici Intelligenti progetto D.1 (Tecnologie per costruire gli edifici del futuro)* è proseguita con l'obiettivo di progettare un materiale composito a base di carbonio con caratteristiche funzionali idonee alle tecnologie ad alta efficienza energetica. L'attività di ricerca si rivolge, ai materiali compositi a matrice cementizia additivati con ossido di grafene (GO), con lo scopo iniziale di valutarne le loro proprietà meccaniche e termiche rispetto al solo cemento. In particolare l'attività si è concentrata sullo studio delle proprietà termiche dei compositi in quanto a nostra conoscenza, non ci sono in letteratura valori di conducibilità termica sui tali materiali. Per tali ragioni, le misure di conducibilità termica sui compositi, anche se preliminari, potrebbero aprire nuovi scenari di utilizzo dell'ossido di grafene in materiali per l'edilizia. Comunque l'ossido di grafene è un materiale ancora in fase di sviluppo commerciale per cui il suo costo è ancora elevato. Per tale problematica, l'attività di ricerca si è posta anche l'obiettivo di sviluppare e ottimizzare il processo di sintesi del GO che tenga conto della sostenibilità economica ed ambientale mediante l'efficientamento delle diverse fasi di processo. Come matrice cementizia si è scelta di utilizzare il cemento Portland (Ordinary Portland Cement (OPC)) Tipo II/A-LL 42,5 R (miscela al calce 6%-20%) che è quello più utilizzato in Italia.

In quest'anno di ricerca le attività principali hanno riguardato:

La produzione di provini a base di cemento e ossido di grafene nelle diverse concentrazioni (0%-0.057% in peso di cemento) mediante due procedure d'impasto:

prima procedura: il GO è stato aggiunto al cemento in forma liquida, Tipo (S-L)

seconda procedura: oltre al cemento anche l'ossido di grafene per la preparazione dell'impasto è utilizzato in fase solida, Tipo (S-S)

La valutazione delle proprietà di:

conducibilità termica dei provini in funzione del contenuto di GO

Resistenza a compressione.

Scale-up del processo di sintesi e purificazione del GO: l'ossido di grafene è stato prodotto usando come base di riferimento il metodo di Hummers modificandolo per migliorarne l'efficienza. Per la sua purificazione è stato valutato il processo di micro filtrazione tangenziale.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Produzione dell'ossido di grafene

Tra gli obiettivi della ricerca c'è quello di produrre l'ossido di grafene da utilizzare nei nostri esperimenti ed investigare il suo effetto sulle proprietà reologiche, meccaniche e termiche del cemento. La sintesi dell'ossido di grafene (GO) è stata affrontata usando come base di riferimento il metodo di Hummers [14], ed Hummers modificato [15-23] variandolo per migliorarne l'efficienza. In quest'anno, abbiamo eseguito uno scale-up del processo di sintesi del GO aumentando del 50% la quantità di grafite Flakes commerciale (332461- Aldrich) processata per batch. Ottimi risultati di rendimento di reazione sono stati ottenuti seguendo per la sintesi il *flow sheet* riportato in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** Le fasi di sonicazione evidenziate, sono state introdotte e in seguito ottimizzate per promuovere un processo di sintesi eco-sostenibile che prevede la riduzione della quantità di acido solforico utilizzato nel processo a parità di resa di reazione.

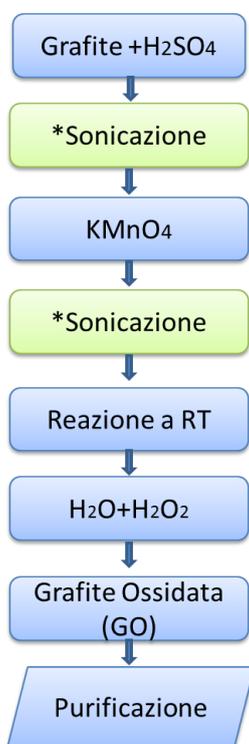


Figura 1. Flow sheet el processo di sintesi dell'ossido di grafene (GO)

Di seguito riportiamo brevemente le fasi seguite nel processo di ossidazione della grafite:

- I) Alla grafite commerciale è aggiunto dell'acido solforico al 96% nel rapporto: $Grafite/H_2SO_4 = 0.04$.
- II) La sospensione è sonicata in un bagno ad ultrasuoni per un totale di 20 minuti nelle condizioni di frequenza e potenza pari a 37kHz e 100W rispettivamente e quindi lasciata per una notte a temperatura ambiente sotto agitazione.
- III) Al campione posto in un bagno di acqua e ghiaccio, è stato aggiunto lentamente (in circa 6 ore), il permanganato di potassio nel rapporto $Grafite/KMnO_4 = 0.2$
- IV) Lo slurry ottenuto dopo l'aggiunta del permanganato di potassio è stato sonicato per alcuni minuti in un bagno a ultrasuoni e lasciato a temperatura ambiente.
- V) Dopo circa 18 ore allo slurry è stata aggiunta dell'acqua distillata nel rapporto: $Grafite/H_2O = 0.007$
- VI) Alla dispersione marrone ottenuta si aggiunge dell'acqua ossigenata finché non si osserva più l'effervescenza dovuta alla produzione di ossigeno e la dispersione prende il colore giallo ambrato tipico del GO appena prodotto.

VII) Purificazione del GO ottenuto.

2.1.1 Purificazione mediante micro filtrazione tangenziale a membrana

Va rilevato che l'operazione di purificazione, è una fase cruciale del processo di sintesi dell'ossido di grafene poiché da essa dipende il grado di solubilità nell'acqua, la qualità della funzionalizzazione, la conducibilità termica, le proprietà meccaniche e in fine ma non da trascurare il costo del materiale.

La valutazione del processo di purificazione iniziata lo scorso anno, confrontando diverse tecnologie di separazione, ha mostrato i migliori risultati utilizzando la micro filtrazione tangenziale a membrana.

Le tecnologie di filtrazione tangenziale a membrana sono tecniche separative basate sull'impiego di filtri semipermeabili attraverso i quali, sotto una forza spingente, è possibile ottenere la separazione delle componenti sospese o in soluzione di una matrice liquida in funzione delle loro caratteristiche dimensionali e/o chimico-fisiche. Le tecnologie di membrana sono applicate anche nella separazione dei gas, ma questa relazione si concentra nell'approfondimento del trattamento di matrici liquide. In **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** è riportata una rappresentazione esemplificativa del meccanismo separativo e della capacità selettiva nei processi a membrana.

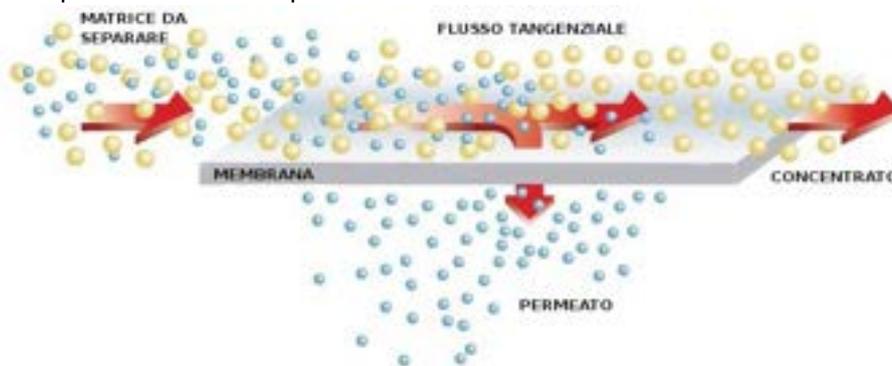


Figura 2. Schema generale del meccanismo separativo nei processi a membrana

Nella filtrazione convenzionale si fa riferimento alla separazione di particelle solide sospese in un liquido. La filtrazione mediante membrana estende quest'applicazione includendo la separazione di soluti disciolti in una corrente liquida. Il ruolo primario di una membrana è di agire quale una barriera selettiva, che può permettere il passaggio di certi componenti e ritenerne altri. La frazione costituita dai componenti trattenuti dalla membrana si chiama retentato, mentre la frazione costituita dalle specie che attraversano la membrana si chiama permeato. Da un campione liquido (matrice iniziale da separare) in qualsiasi processo separativo a membrana si otterranno dunque due frazioni sempre liquide: il retentato ed il permeato. Al contrario della filtrazione tradizionale, il beneficio della filtrazione tangenziale a membrana è che il soluto o la sospensione che tende a concentrarsi/accumularsi sulla superficie della membrana è rimosso dalla corrente del fluido che percorre tangenzialmente alla superficie della membrana. In questa maniera il processo tende a raggiungere un suo stato stazionario a differenza di quanto avviene nella filtrazione perpendicolare nella quale abbiamo un continuo accumulo dei solidi sospesi sul setto filtrante. Il trasporto attraverso una membrana ha luogo quando una forza spingente, una differenza di potenziale chimico o elettrico, agisce su una componente del sistema. La differenza di potenziale è generata da differenze di pressioni o dei potenziali di concentrazione, temperatura o elettrici. I processi a membrana generati da differenza di potenziali elettrici sono quelli che avvengono in elettrodialisi e nei processi correlati. La natura di questi processi si differenzia dai processi a membrana generati da differenze di pressioni o concentrazione poiché soltanto le molecole cariche o gli ioni sono soggetti al campo elettrico. I processi più diffusi sono quelli che utilizzano una differenza del potenziale chimico come forza spingente. In particolare, applicando come forza spingente una pressione idraulica con valori crescenti, le tecnologie di membrana prendono il nome di:

- Microfiltrazione (MF)
- Ultrafiltrazione (UF)
- Nanofiltrazione (NF)

- Osmosi Inversa (OI)

Queste quattro tecnologie si differenziano fra loro sia per le specifiche tecniche delle membrane impiegate, sia per le condizioni di processo da applicare.

Membrane di MF e UF sono tipicamente porose, mentre le membrane di OI non possono essere considerate tali. I pori delle membrane di OI, che permettono i fenomeni di trasporto, sono presenti a livello molecolare e possono essere descritti in termini di volume libero. Le membrane di NF hanno caratteristiche intermedie tra quelle di UF e di OI. Sinteticamente la MF trattiene il particolato, molecole grasse e i batteri con dimensioni dell'ordine del micron; l'UF trattiene macromolecole come proteine, colloidali fino ad una dimensione molecolare di circa 1 kDalton; la NF trattiene molecole organiche e inorganiche con peso molecolare superiore a circa 200 Dalton (zuccheri e sali bivalenti e trivalenti); l'OI trattiene anche gli ioni monovalenti e lascia passare solo la molecola dell'acqua **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**

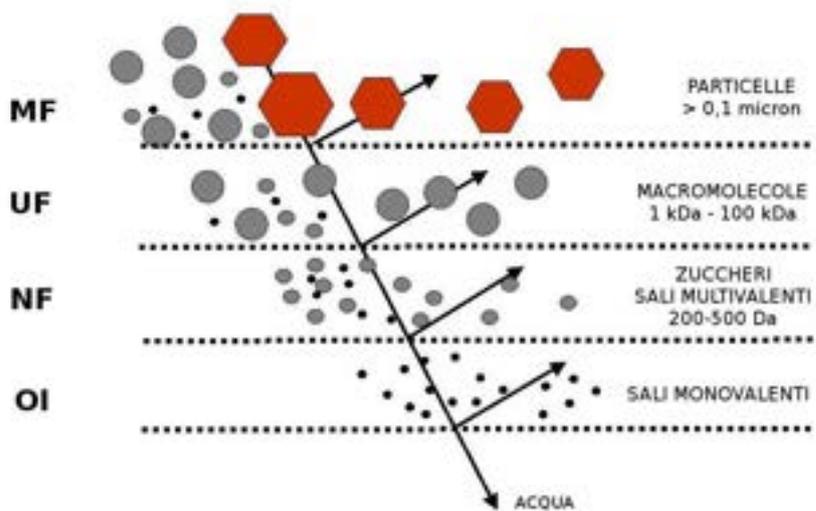


Figura 3. Selettività delle membrane

In base alla matrice da separare e alle necessità selettive è possibile operare con membrane strutturalmente differenti:

- la struttura può essere omogenea o eterogenea, simmetrica o asimmetrica, composita, elettrostaticamente neutra o carica.
- la conformazione può essere piana, tubolare, a spirale avvolta o a fibre cave il materiale può essere inorganico (allumina, di zirconia, e ossido di titanio) o polimerico (acetato di cellulosa, polisulfone, polietersulfone, polivinilidenefluoruro, poliammide, etc.) Il trasporto attraverso le membrane porose avviene attraverso i pori in flusso convettivo. In condizioni ideali la selettività di queste membrane è basata principalmente sulla differenza tra le dimensioni delle componenti da separare e quelle dei pori. In condizioni reali invece interviene una serie di altri fenomeni come le interazioni elettrochimiche tra le componenti della matrice o tra le componenti ed il materiale di membrana che possono modificare la selettività di membrana.

Nelle membrane dense, non porose, una molecola può permeare solo se si dissolve nella membrana. Tale solubilità è determinata dall'affinità tra il materiale di membrana e la molecola. A seguito della presenza di una forza spingente la molecola solubilizzata è trasportata da un lato all'altro della membrana per diffusione. Le equazioni semplificate che descrivono i meccanismi di trasporto nelle membrane porose e non porose sono riportate schematicamente nella **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**

MECCANISMO DI TRASPORTO ATTRAVERSO LA MEMBRANA

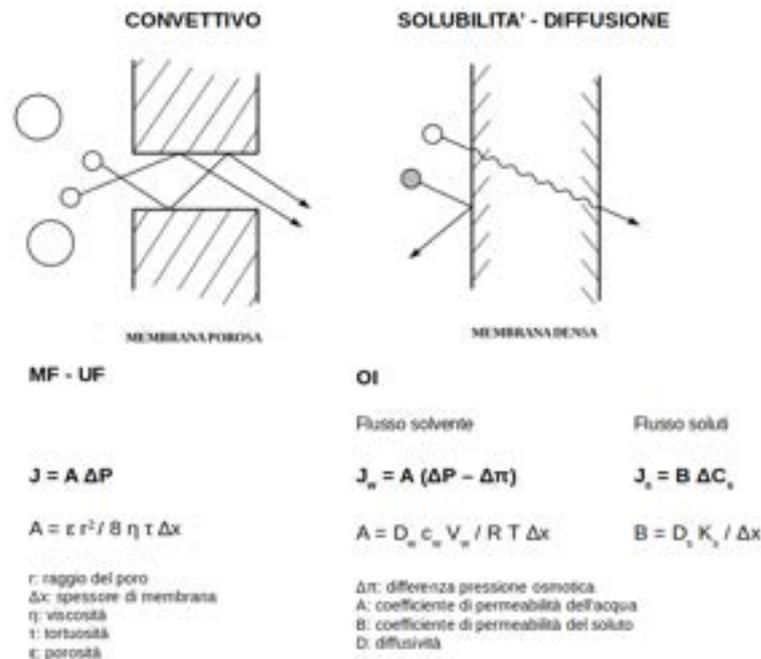


Figura 4. Equazioni semplificate di trasporto attraverso membrane porose e non porose

Come si evince dalle equazioni di trasporto:

- in condizioni ideali il flusso attraverso le membrane porose è proporzionale alla pressione applicata
- nelle membrane non porose i flussi di solvente e soluti sono da considerare separatamente
- nelle membrane non porose il coefficiente di permeabilità all'acqua è una costante per una specifica membrana espressione del coefficiente di distribuzione (solubilità) e della diffusività. In condizioni ideali il flusso del solvente acqua è proporzionale alla differenza tra la pressione idraulica esercitata e la pressione osmotica
- nelle membrane non porose il coefficiente di permeabilità del soluto non è dipendente dalla pressione applicata ed è determinato soltanto dalla differenza di concentrazione attraverso la membrana

Le equazioni di trasporto che descrivono i processi in condizioni ideali non rappresentano però i processi di filtrazione in condizioni reali. In applicazioni reali, infatti, può avvenire una serie di fenomeni di intasamento di membrana che ne influenzano la permeabilità. In sintesi i principali fenomeni di intasamento, così come riportato graficamente nella **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**, sono:

- blocco dei pori di membrana
- adsorbimento sulla superficie di membrana
- interazioni elettrochimiche tra le componenti della matrice ed il materiale di membrana
- concentrazione di polarizzazione sulla superficie di membrana
- formazione di strati gel sulla superficie di membrana

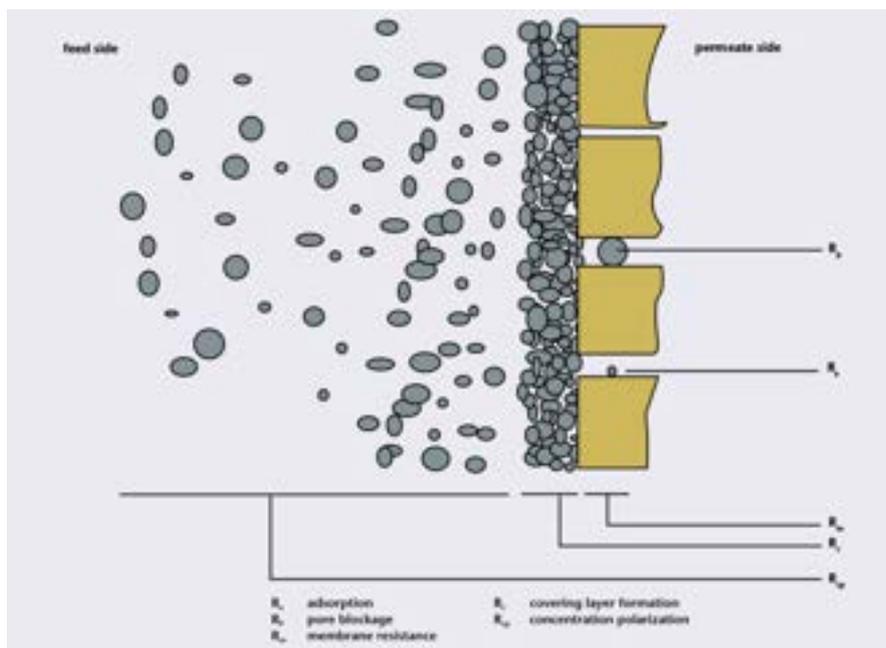


Figura 5. Fenomeni d’intasamento di membrana

I fenomeni di intasamento sono più evidenti nei processi di filtrazione con membrane porose (tipicamente MF ed UF) nei quali il flusso di permeato è elevato ed i fenomeni di retrodiffusione delle componenti trattenute dalle membrane sono piuttosto ridotti. In ogni caso questi problemi possono essere controllati scegliendo la membrana adeguata (conformazione, materiale, taglio molecolare) ed ottimizzando i parametri operativi di processo (pressione di trans-membrana, velocità di scorrimento sulla superficie di membrana, rapporto volumetrico di concentrazione, etc.).

In ENEA, le prove sperimentali di microfiltrazione di una soluzione di GO contenente solfati e manganese sono realizzate presso la Hall Tecnologica del Dipartimento Sostenibilità dei Sistemi Produttivi e Territoriali – Divisione Biotecnologie e Agroindustria – Laboratorio Bioprodotto e Bioprocessi (SSPT-BIOAG-PROBIO) della Casaccia, con un impianto da banco pilota operando in condizione batch (raccolta della frazione permeata e ricircolo della frazione concentrata nel serbatoio di alimentazione), in grado di trattare da pochi litri a circa mille litri al giorno. Nella **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** è riportato il Set-up del sistema di filtrazione impiegato.



Figura 6. Set-up dell’impianto di microfiltrazione tangenziale e tipi di membrane ceramiche.

Le caratteristiche della membrana impiegata sono riportate di seguito:

- materiale: ossido di titanio
- conformazione: tubolare
- lunghezza: 400 mm
- diametro: 25 mm
- canali: 23
- diametro canali: 3.5 mm
- superficie filtrante: 0.12 m²

Per alimentare il sistema filtrante è stata impiegata una pompa peristaltica con una portata di 300 l/ora ed una pressione di transmembrana di 0,5 bar. Il sistema filtrante opera in condizione batch, raccogliendo il permeato (soluzione acquosa) lasciando ricircolare il concentrato (GO) nel serbatoio di alimentazione. Ottenuto un fattore volumetrico di concentrazione pari a circa la metà di quello iniziale, per la purificazione del GO si è operato in diafiltrazione, aggiungendo acqua distillata al concentrato e continuando le operazioni di microfiltrazione fino alla rimozione nel permeato dei solfati. Quest'ultima tecnica ha mostrato il vantaggio di essere molto più conveniente e facilmente scalabile rispetto alla filtrazione normale e al processo di centrifugazione normalmente riportati in letteratura. L'efficientamento del processo è determinato dalla notevole riduzione dei tempi di processo (da più di 5 giorni a poche ore) e dalla quantità di acqua necessaria alla purificazione. Con i parametri acquisiti, abbiamo progettato un sistema da banco di microfiltrazione ceramica che riproduce il più possibile le condizioni fluido-dinamiche degli impianti industriali (4-6 m/s di velocità di scorrimento) e tiene conto del fatto che l'impianto deve essere adatto sia a soluzioni acide per acido solforico sia a soluzioni gelatinose e potenzialmente abrasive.

2.1.2 Caratterizzazioni del GO

Una volta purificata e concentrata la sospensione è stata essiccata in stufa a 60°C, e il materiale caratterizzato mediante l'analisi termica simultanea (TG/DTA), spettroscopica (UV-Vis e FT-IR) e strutturale (XRD). La stabilità termica del materiale in aria è mostrata in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** Il risultato ottenuto è coerente con quello ottenuto per le altre preparative. L'analisi della curva TG mostra tre perdite in peso: la prima nel range 25°C-100°C è associabile all'acqua assorbita in superficie, la seconda nel range 100°C-350°C è associabile alla decomposizione dei gruppi funzionali presenti nell'ossido di grafene, mentre la terza oltre i 400°C è associabile alla decomposizione in CO₂ della base carboniosa. La curva DTA mostra due picchi esotermici a temperature intorno ai 210°C e ai 490°C associabili alla defunionalizzazione (riduzione del GO) e decomposizione totale del GO rispettivamente. In **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** è riportata la curva di assorbimento UV-Vis ottenuta disperdendo una piccola quantità di GO in acqua e poi sonicando la dispersione per 3 minuti. Anche in questo caso l'analisi ci mostra una curva tipica con una spalla di assorbimento a circa 300 nm associata alla transizione $n - \pi^*$ del legame C=O e un picco a 230 nm associato alle transizioni $\pi - \pi^*$ del legame C=C. I valori di assorbimento sono in accordo con quanto riportato in letteratura [24].

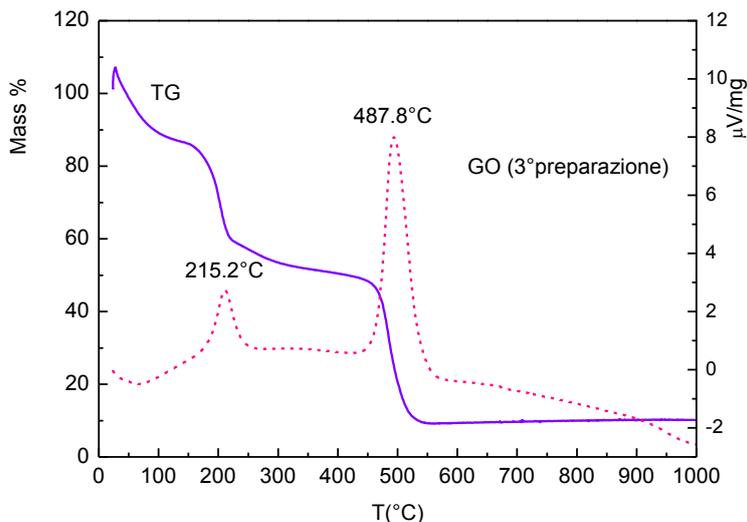


Figura 7. Curve TG/DTA ottenute sull'ossido di grafene (GO) dopo essiccazione della soluzione purificata

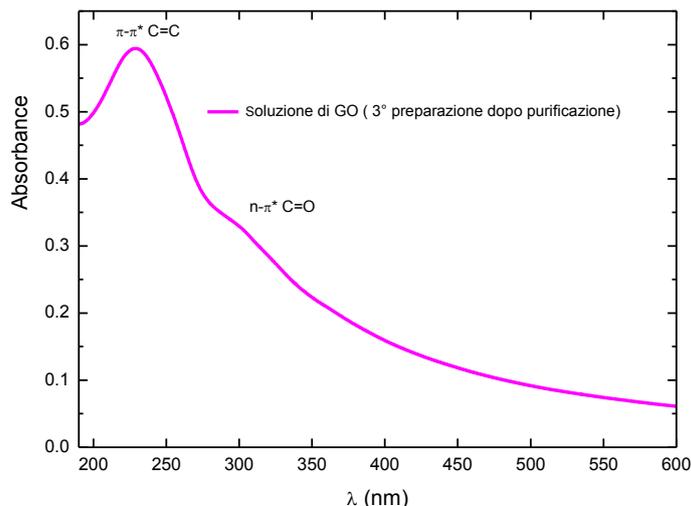


Figura 8. Curva di assorbanza UV-Vis di GO puro disperso in H₂O

La struttura dei gruppi funzionali del GO sono stati investigati anche mediante spettroscopia FT-IR. In **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** è mostrato lo spettro FT-IR ottenuto sul campione di GO. Lo spettro mostra una larga banda di assorbimento nella regione tra 3700-3000 cm⁻¹ dovuto allo stretching vibrazionale del gruppo OH dell'acqua incorporata nella struttura del GO e degli alcoli terziari eventualmente presenti sui piani. L'assorbimento a 1735 cm⁻¹ è attribuibile allo stretching dei legami carbonilici C=O presenti negli acidi carbossilici e nei chetoni. Il picco a circa 1626 cm⁻¹ è dovuto al legame C=C della struttura del GO. La banda a circa 1620 cm⁻¹ presenta delle incertezze, in questa zona, molti autori riportano sia lo stretching del legame C=C sia il bending degli OH dell'acqua adsorbita. A più bassi numeri d'onda d'onda, tra 1230 cm⁻¹ e 1320 cm⁻¹ si ha l'assorbimento dei legami C-O-C dovuto agli epossidi.

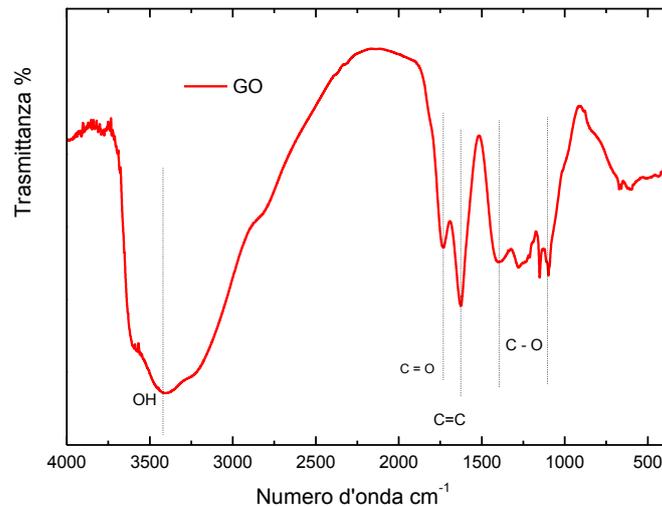


Figura 9. Spettro FT –IR dell’ossido di grafene (GO)

2.2 Preparazione di campioni a base cemento additivati con GO

Tutti gli impasti (con e senza GO) sono stati eseguiti utilizzando il rapporto acqua/cemento (w/c) = 0.5 con concentrazione di GO variabile nel range tra 0.025 e 0.05% in peso rispetto al cemento. L’aggiunta del GO è stata fatta utilizzando due diverse procedure. Nella prima procedura (S-L), il cemento è stato aggiunto ad una soluzione acquosa di GO tenuta sotto forte agitazione. Nella seconda procedura (S-S) l’ossido di grafene è stato da prima miscelato a secco al cemento e poi la miscela è stata aggiunta all’acqua d’impasto tenuta sotto agitazione come nella prima preparazione. Bisogna tener presente che una buona dispersione del GO nella matrice cementizia è un fattore essenziale per tentare di avere successo nell’obiettivo di migliorare le proprietà meccaniche e fisiche della pasta cementizia.

Nella prima procedura Tipo (S-L) il GO è stato aggiunto al cemento in forma liquida seguendo la procedura valutata lo scorso anno e utilizzando per l’impasto l’acqua del rubinetto per il solo cemento e acqua distillata e acqua del rubinetto per i campioni arricchiti con GO. In tutti i casi, la temperatura della fase liquida è stata portata a circa 23°C prima dell’aggiunta del cemento. Brevemente riportiamo la procedura utilizzata: come prima cosa si è preparata la soluzione acquosa di GO disperdendo la quantità voluta di additivo in acqua distillata e sonicando il campione in un bagno a ultrasuoni alla frequenza di 37 kHz e potenza di 100 Watt per 30 minuti. In seguito, la soluzione è stata posta in un contenitore di plastica ed è stata aggiunta la quantità di acqua necessaria ad ottenere un rapporto $W/C=0.5$. Per l’omogeneizzazione della fase liquida e in particolare per ridurre il fenomeno di flocculazione del GO in ambiente basico individuato nello scorso anno di attività di ricerca [25], la soluzione è mantenuta sotto agitazione a 800 rpm prima e durante l’aggiunta del cemento. La miscelazione del campione è poi proseguita per altri 3 minuti alla velocità di 1800 rpm. Con questa procedura sono state fatte due serie di campioni con geometrie e concentrazioni di GO differenti. La prima serie (Serie1) comprende le paste di cemento puro, cemento+0.034% GO e cemento + 0.056%GO. in questo caso, le paste sono state versate in una stampo metallico per formare delle barrette lunghe circa 4 cm e di base quadrata di lato pari a 1 cm.

La pasta di cemento puro, e quelle arricchite con lo 0.025%GO, 0.031%GO e 0.04% GO costituente la seconda serie (Serie2), sono state versate in uno stampo di silicone formato da cubetti di lato 2 cm. I provini della Serie1 sono stati estratti dallo stampo dopo tre giorni mentre quelli della Serie2 dopo un giorno. Tutti i provini prima di essere posti in camera climatica per 28 giorni nelle condizioni di temperatura di 20°C e umidità di 95% sono stati pesati e misurati. In **Errore. L’origine riferimento non è stata trovata.** è riportato il set up di preparazione comprendente i due tipi di stampi.



Figura 10. Set-up utilizzato per l'impasto e la formatura dei provini Tipo (S-L) Serie 1 in alto a destra e Serie 2 in basso a destra. Errore. L'origine riferimento non è stata trovata. sono riassunte le quantità di cemento, ossido di grafene e acqua utilizzate per la preparazione dei campioni tipo (S-L) Serie1 e Serie2 testati.

Tabella 1. Quantità di cemento, ossido di grafene e acqua utilizzate Per i campioni tipo (S-L) prodotti.

%GO	Cemento (g)	GO g [in 20g di H ₂ O]	H ₂ O (g)	w/c
0	100	0	50	0.5
0.034	100	0.034	30	0.5
0.056	100	0.056	30	0.5
0	80	0	40	0.5
0.025%	80	0.0200	20	0.5
0.031%	80	0.0245	20	0.5
0.04%	80	0.0323	20	0.5



Figura 11. Set-up per il taglio delle barrette e campioni prima e dopo il taglio.

Nella seconda procedura Tipo (S-S): oltre al cemento anche l'ossido di grafene è utilizzato in fase solida.

A tal fine, il GO (prodotto, purificato ed essiccato) è stato macinato con palline di ceramica per 30 minuti in un mulino a vibrazione. La polvere ottenuta è stata setacciata mediante un sistema di vagli e la frazione compresa tra 50 e 100 micron è stata utilizzata per la nostra attività di ricerca.

Per la preparazione dell'impasto una quantità nota di cemento e di ossido di grafene nel rapporto in peso voluto sono miscelati in un mulino a lame per circa 5 minuti. La miscela (cemento + %GO) ottenuta è stata impastata con acqua di rubinetto a 23°C con le stesse modalità descritte nella procedura tipo (S-L) e mantenendo sempre il rapporto $W/C=0.5$. In questo caso, l'impasto ottenuto è stato versato nello stampo di silicone formato da cubetti di lato uguale a 1 cm e dopo un giorno i provini sono stati estratti, pesati e posti in camera climatica per 28 giorni nelle condizioni di temperatura di 20°C e umidità di 95%. In **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** sono riassunte le quantità di cemento, ossido di grafene e acqua utilizzate per la preparazione dei campioni tipo (S-S).

Tabella 2. Quantità di cemento, ossido di grafene e acqua utilizzate per i campioni tipo (S-S) prodotti.

%GO	Cemento (g)	GO (g)	H ₂ O (g)	w/c
0	50	0	25	0.5
0.03%	50	0.0153	25	0.5
0.04%	50	0.0204	25	0.5
0.057%	50	0.0284	25	0.5

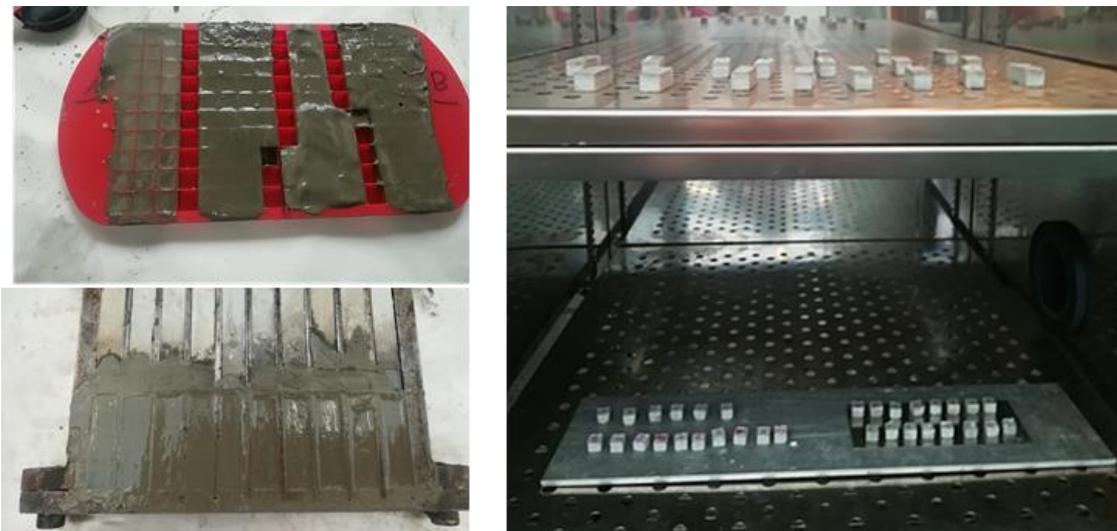


Figura 12. Foto dei provini tipo (S-S) nella stampo a sinistra e Foto di provini camera calda a 20°C e umidità 95% a destra

Viscosità delle paste cementizie: poiché le caratteristiche reologiche di una pasta cementizia influenzano notevolmente le sue caratteristiche di lavorabilità e le proprietà meccaniche del prodotto dopo indurimento, in quest'anno di attività abbiamo valutato la viscosità del materiale composito confrontandola con quella del cemento puro. La viscosità è una grandezza fisica che rappresenta l'attrito interno di un fluido che dipende dalle interazioni tra le sue molecole ed esprime la sua resistenza allo scorrimento di un film di fluido rispetto a quello adiacente quando ad esso viene applicato uno sforzo di taglio (shear stress). (vedi **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**).

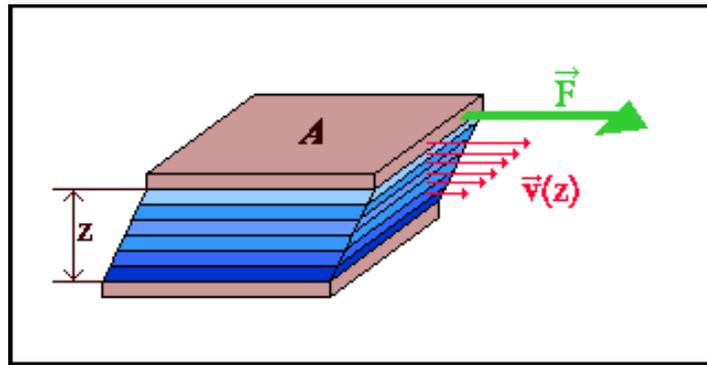


Figura 13. Schema di scorrimento dei film di un fluido sotto azione di uno sforzo di taglio.

Consideriamo un fluido posto tra due piani paralleli di area A separati da una distanza Z, dei quali uno è in quiete e l'altro è in movimento rispetto all'altro alla velocità V a causa di una forza F tangente alla superficie del liquido. L'applicazione dello shear stress ad un fluido genera un flusso di scorrimento che può essere descritto come una serie di piani paralleli che scorrono uno sull'altro, con gli strati più vicini alla superficie dove è applicato lo sforzo che scorrono più velocemente di quelli più vicini al piano in quiete. In condizioni stazionarie si osserva come le velocità degli strati di fluido in movimento varino linearmente da 0 (piano in quiete) alla velocità V e la forza necessaria a mantenere la V costante è direttamente proporzionale al gradiente di velocità con costante di proporzionalità pari a μ detta viscosità del fluido.

$$\frac{F}{A} = \mu \frac{V}{Z}$$

O in forma dell'equazione di Newton:

$$\tau = \mu \frac{dv}{dz} = \mu \dot{\gamma} \quad \mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

Dove

τ = sforzo di taglio (shear stress) (N/m²)

μ = viscosità (N·s/m²) espressa anche in Poise (P) pari a 0.1N·s/m²

$\dot{\gamma}$ = gradiente di velocità (shear rate) (1/s)

Per i fluidi che seguono la legge di Newton (detti Newtoniani) il coefficiente di viscosità (o viscosità) μ non dipende dallo shear rate ma dal tipo di sostanza e dalla temperatura.

Nei fluidi che non seguono la legge di Newton (non Newtoniani) e la viscosità (viscosità apparente) determinata sperimentalmente dai valori τ e $\dot{\gamma}$ non è costante ma funzione dello shear rate.

Fluidi come le paste cementizie non seguono la legge di Newton e le loro caratteristiche reologiche (come la viscosità) sono descritte mediante diversi modelli [26]. tra cui uno largamente usato è quello di Bingham. In questo modello si assume che in condizioni di quiete il fluido possieda una struttura tridimensionale le cui proprietà elastiche siano sufficientemente forti da sopportare shear stress più bassi di un valore di soglia τ_0 (yield stress) al disotto del quale il fluido si comporta da solido. Per valori di τ superiori la struttura è distrutta e il fluido inizia a scorrere sotto l'influenza della forza applicata.

$$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma}$$

Dove τ , τ_0 , μ e $\dot{\gamma}$ and c represent the shear stress, yield stress, viscosità plastica e shear stress. Nel caso delle paste cementizie si osserva come la viscosità apparente possa diminuire [27] all'aumentare di $\dot{\gamma}$ (shear thinning behavior) o aumentare (shear thickening behavior).

Dati sperimentali: sperimentalmente, i test di viscosità delle diverse paste cementizie sono state condotte utilizzando il viscosimetro rotazionale della Fungilab adv riportato in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** dotato di un accessorio per l'analisi con volumi ridotti. Dopo diverse prove, effettuate variando gli shear rate iniziali e il tempo d'inizio di acquisizione dati, è stata scelta una procedura utilizzata

in seguito per tutti i test. Oltre al cemento puro, sono stati analizzati i campioni contenenti lo 0.03% e lo 0.05% in peso di GO rispetto al cemento. Procedura utilizzata per le paste cementizie: alla fase liquida sotto agitazione contenente o meno la quantità di GO voluta, è aggiunto il cemento in 30 secondi. L'impasto è quindi omogeneizzato per 3 min alla velocità di 800 rpm (il set-up adoperato è quello di **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**) e successivamente mescolato e raccolto a mano per essere introdotto nel contenitore porta-campione del viscosimetro. Tutte le operazioni fin qui compiute, hanno richiesto 7 minuti. Una volta inserito il campione nel viscosimetro, esso è stato sottoposto a una prima rotazione alla velocità di 100 rpm per 11 minuti. La velocità di rotazione è stata poi ridotta a 30 rpm e dopo 25 minuti dall'inizio dell'impasto si è iniziata la registrazione dei valori di viscosità in funzione del tempo e dello shear rate secondo una sequenza scelta uguale per tutti i campioni. La temperatura durante le misure è variata al massimo di 1°C.



Figura 14

In **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** è riportata la variazione nel tempo della viscosità dei campioni di cemento puro e del cemento/GO (0.03%-0.05%) alle diverse shear rate (3.72, 5.58, 11.16, 18.6, 27.9, 46.5 sec^{-1}) in funzione del tempo. Tutti i campioni mostrano un comportamento non Newtoniano della viscosità che diminuisce all'aumentare dello shear rate indicando un comportamento del tipo shear-thinning. Nel range tra (0 e 50) min il cemento puro ha un valore di viscosità costantemente più basso rispetto ai campioni additivati con l'ossido di grafene mentre per i campioni contenenti GO, la viscosità diminuisce all'aumentare del GO anche se non in maniera netta. Questo risultato è in accordo con quanto riportato in letteratura. Chuah [28], ritiene che l'aumento di viscosità sia dovuto all'adsorbimento di acqua da parte del GO a causa della sua idrofilia e della sua elevata area superficiale, con conseguente diminuzione di acqua libera e aumento della viscosità. Un'altra interpretazione del fenomeno è riportata da Shang [29] il quale attribuisce al fenomeno di flocculazione delle particelle di GO la ritenzione di grosse quantità di acqua con conseguente aumento della viscosità dovuta alla diminuzione, anche in questo caso, di acqua libera. Dopo i 50 min i campioni contenenti ossido di grafene che risultano avere una viscosità più bassa del cemento puro. Tale comportamento (a nostra conoscenza) non è stato evidenziato in letteratura e dovrà essere oggetto di studi. Comunque le misure di viscosità sono molto delicate e minime variazioni di temperatura, condizioni ambientali e durata delle misure insieme alla distribuzione granulometria delle polveri, possono influenzare i risultati.

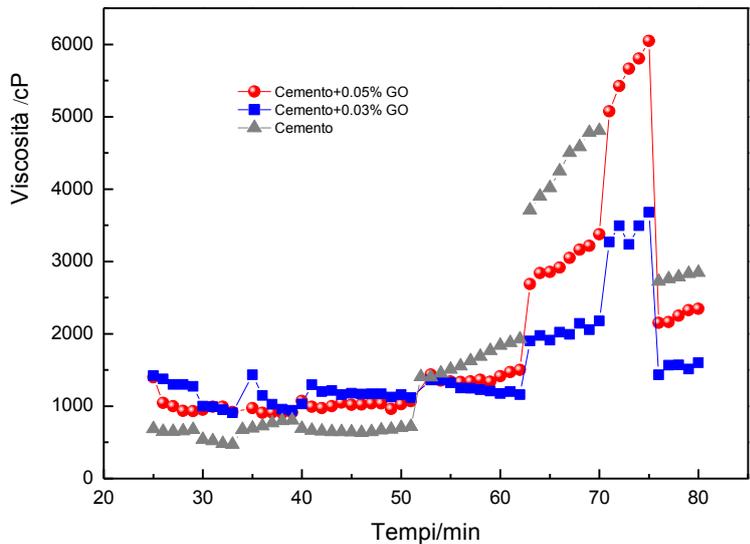


Figura 15. Viscosità in funzione del tempo delle paste: cemento e cemento+(0.03 e 0.05)%GO dopo 25minuti dall'impasto.

2.2.1 Cura dei campioni in camera climatica

Per scopi di progettazione è normalmente accettato che le caratterizzazioni meccaniche e chimico-fisiche dei i manufatti di cemento siano condotte dopo una cura in camera climatica per 28 giorni. Sperimentalmente, tutti i nostri provini in quest’anno di attività sono stati curati in ENEA nel laboratorio CETRA (FSN-FISS-CRGR) utilizzando una camera climatica: Angelantoni Challenge 500, per 28 giorni a 20 °C con un tenore di umidità del 95%. Di seguito sono riportate le caratterizzazioni effettuate sui materiali curati.

2.2.2 Caratterizzazione dei campioni dopo cura.

Densità dei campioni: trascorso il tempo in camera secca, i provini che si presentavano più integri sono stati nuovamente pesati, misurati e sono state calcolate le loro densità. In Tabella 3 e in Tabella 4 e sono riportate le densità dei campioni scelti con le diverse concentrazioni di GO, relativi alla preparazione tipo (S-L) Serie1 e Serie2 rispettivamente mentre in tabella 5 sono riportate quelle riguardanti la preparazione di tipo (S-S). Nella stessa sono presenti anche i valori di densità dei campioni Cemento+0.05% GO (cubici di lato 1 cm) ottenuti dopo il taglio delle barrette.

Tabella 3. Densità dopo 28 giorni in camera climatica dei provini Tipo (S-L) Serie 1 ottenuti dal taglio delle barrette

GO (%)	Densità (g/cm ³)	GO (%)	Densità (g/cm ³)	GO (%)	Densità (g/cm ³)
0	1.870	0.034	1.757	0.057	1.758
0	1.808	0.034	1.832	0.057	1.733
0	1.845	0.034	1.833	0.057	1.703
0	1.753	0.034	1.746	0.057	1.749
0	1.791	0.034	1.837	0.057	1.759
0	1.853	0.034	1.781	0.057	1.911
0	1.795	0.034	1.774	0.057	1.822
0	1.825	0.034	1.809	0.057	1.473
0	1.760	0.034	1.823		

Tabella 4. Densità dopo 28 giorni in camera climatica dei provini Tipo (S-L) Serie2 cubici di lato 2cm

GO (%)	Densità (g/cm ³)	GO (%)	Densità (g/cm ³)	GO (%)	Densità (g/cm ³)
0	1.644	0.025	1.610	0.031	1.578
0	1.647	0.025	1.620	0.031	1.657
0	1.64	0.025	1.640	0.031	1.616
		0.025	1.592	0.031	1.593
		0.025	1.626	0.031	1.618
		0.025	1.601	0.031	1.605
		0.025	1.627	0.031	1.613
		0.025	1.614	0.031	1.623
		0.025	1.622	0.031	1.538
		0.025	1.613	0.031	1.569
		0.025	1.615	0.040	1.590
		0.025	1.667	0.040	1.591

Tabella 5. Densità dei provini Tipo (S-S) 1cm³ dopo 28 giorni in camera climatica

%GO	Densità g/cm ³	%GO	Densità g/cm ³	%GO	Densità g/cm ³	%GO	Densità g/cm ³	* %GO	*Densità g/cm ³
0	1.595	0.03	1.530	0.04	1.466	0.057	1.560	0.05	1.780
0	1.60	0.03	1.576	0.04	1.507	0.057	1.598	0.05	1.811
0	1.622	0.03	1.550	0.04	1.534	0.057	1.601	0.05	1.768
0	1.587	0.03	1.570	0.04	1.529	0.057	1.593	0.05	1.711
0	1.624	0.03	1.567	0.04	1.542	0.057	1.558	0.05	1.758
0	1.625	0.03	1.499	0.04	1.539	0.057	1.593	0.05	1.747
0	1.604	0.03	1.534	0.04	1.518	0.057	1.622	0.05	1.749
0	1.596	0.03	1.567	0.04	1.446	0.057	1.561	0.05	1.726
0	1.568	0.03	1.542	0.04	1.507	0.057	1.604	0.05	1.745
0	1.598	0.03	1.544	0.04	1.555	0.057	1.593		
0	1.632	0.03	1.551	0.04	1.491	0.057	1.550		
0	1.590	0.03	1.610	0.04	1.523	0.057	1.583		
0	1.630	0.03	1.520	0.04	1.528	0.057	1.588		
0	1.598	0.03	1.528	0.04	1.487	0.057	1.612		
0	1.561	0.03	1.520	0.04	1.532				
0	1.579	0.03	1.528	0.04	1.549				

*I dati si riferiscono a campioni cubici di lato 1cm ottenuti dal taglio di barrette.

In **Errore**. L'origine riferimento non è stata trovata. sono riportati i valori medi di densità ottenuti su provini Tipo (S-L) Serie1 e Serie2. Tutta la Serie1 mostra una densità maggiore della Serie2 (non abbiamo ancora appurato se la ragione è nella forma o nello stampo o nella preparazione). Comunque il confronto tra i campioni di una stessa serie mostra una diminuzione della densità all'aumentare del contenuto GO nel range compreso tra 0 % e 0.06 %.

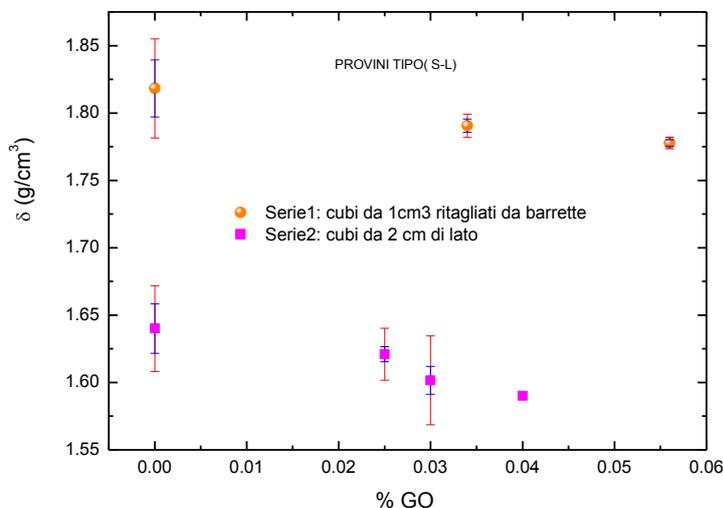


Figura 16. Densità dei provini Tipo (S-L) Serie1 (palline): cubi da 1cm di lato ritagliati da barrette e Serie2 (quadrati): cubi da 2cm di lato in funzione del contenuto di %GO.

In **Errore**. L'origine riferimento non è stata trovata. sono invece sono riportati i valori medi di densità ottenuti su provini di tipo (S-S). Per i campioni ottenuti dal taglio delle barrette, anche in questo caso, il valore medio della densità riguardante i campioni contenenti lo 0.05% di GO è più basso del valore medio di densità ottenuto sui provini di cemento puro. Mentre per i provini ottenuti formati in uno stampo di silicone da 1cm^3 , il valore medio della densità mostra un aumento per il campione contenente lo 0.057% di GO. In ogni modo com'è riportato **Errore**. L'origine riferimento non è stata trovata. tutti i valori di densità per i provini addizionati con l'ossido di grafene sono più bassi del corrispettivo cemento puro.

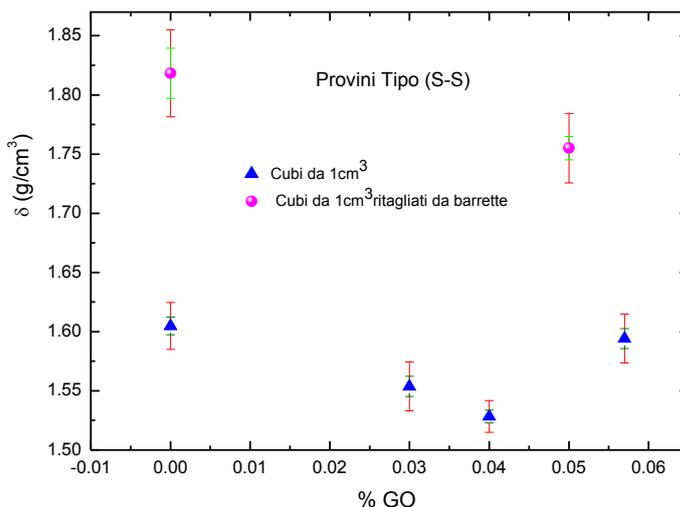


Figura 17. Densità dei provini Tipo (S-S) Palline: cubi da 1 cm di lato ritagliati da barrette e Triangoli: cubi da 1cm di lato in funzione del contenuto di %GO

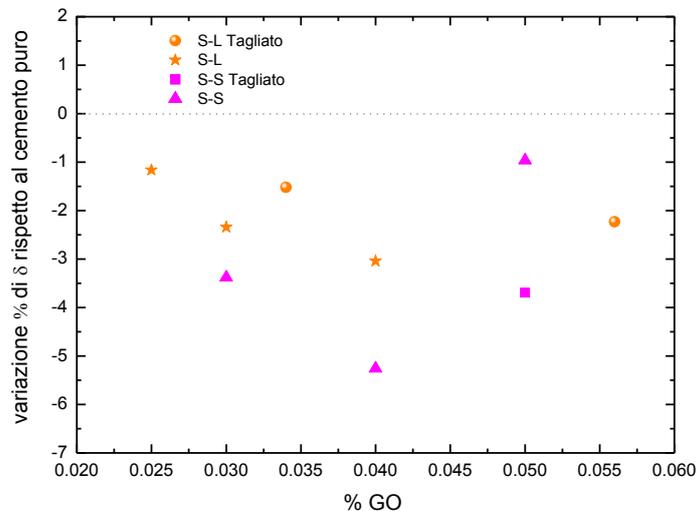


Figura 18. Variazione % di densità rispetto ai relati cementi puri dei provini Tipo (S-S) e Tipo (S-L) in funzione del contenuto di %GO

Analisi termica: per esaminare l'effetto dell'aggiunta del GO sull'idratazione del cemento, su alcuni provini, dopo il periodo di maturazione in camera climatica, sono state eseguite delle analisi TG/DTA nell'intervallo di temperatura 25°C a 1200°C in flusso d'aria di 100cc/min e con una velocità di riscaldamento di 10°C/min. Tutti i campioni, prima della misura sono stati macinati per assicurarne l'omogeneità. In **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** sono riportati i valori di perdita di peso ricavati dalle curve TG nei diversi range di temperature per i provini di tipo (S-S), preparati utilizzando stampi in silicone, ottenuti dopo 28 giorni dalla cura in camera climatica.

Le curve TG riportate in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**, nel range 25°C e 400°C mostrano, una prima perdita di peso rapida nel range tra 25°C e 200°C, seguita da una lenta diminuzione di peso fino a circa 400°C. La perdita di peso netta potrebbe essere associata all'acqua assorbita in superficie e alla disidratazione delle fasi principali formatesi durante l'idratazione del cemento. Dopo i 200°C la perdita di peso potrebbe essere associata al silicato e agli alluminati di calcio idrati. Nell'intervallo di temperatura, 25°C-400°C, le curve DTA mostrano un forte picco endotermico a circa 125°C (vedi **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**). Proseguendo l'analisi delle curve, nel range tra 400°C e 550°C le perdite di peso registrate sulle curve TG, il cui valore per i singoli campioni sono riportati in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**, sono dovute alla decomposizione della portlandite $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ con produzione di ossido di calcio e acqua. Nello stesso range di temperatura, la curva DTA presenta un picco endotermico a circa 460°C tipico della decomposizione dell'idrossido di calcio. Oltre i 550°C, le curve TG presentano una terza perdita di peso rapida dovuta principalmente alla decomposizione della calcite con sviluppo di anidride carbonica e formazione dell'ossido. Nello stesso range di temperatura, la curva DTA presenta un picco principale endotermico a circa 790°C. L'analisi dei valori di perdita di peso nel range di temperature compreso tra 25°C e 550°C, suggerisce che l'aggiunta di GO potrebbe modificare le quantità di fasi idrate nel cemento, come riscontrato nei campioni contenenti lo 0.03% e 0.04% di GO. Il campione con lo 0.057% di GO ha invece un grado di idratazione paragonabile a quello del cemento puro ma, se si considera la perdita di peso nel range 550°C-850°C, associabile alla decomposizione dei carbonati, si osserva una perdita di peso maggiore sia rispetto al cemento puro sia rispetto ai campioni con meno contenuto di GO.

Tabella 6. Valori di perdita di peso ricavati dalle curve TG nei diversi range di temperatura ottenute sui campioni di tipo (S-S) a diversi contenuti di GO

Campioni Tipo (S-S)	(25-400)°C %H ₂ O	(400-550)°C %H ₂ O	(550-850)°C -%CO ₂	Totale -% peso
Cemento	-12.54	-2.31	-12.93	-27.78
Cem+0.03%GO	-13.57	-2.28	-14.49	-30.34
Cem+0.04%GO	-13.6	-2.49	-14.42	-30.51
Cem+0.057%GO	-12.21	-2.31	-18.13	-32.65

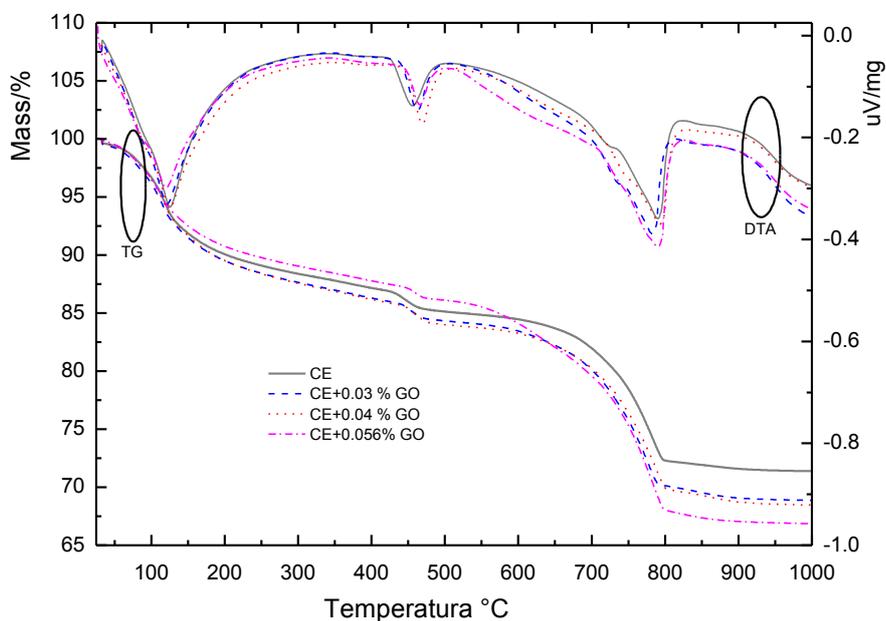


Figura 19. Curve TG/DTA ottenute sui campioni di tipo (S-S) a diversi contenuti di GO in flusso d'aria di 100cc/min alla velocità di 10°C/min

In **Errore**. L'origine riferimento non è stata trovata. sono riportati i valori in % di perdita in peso dei campioni di tipo (S-L) Serie2 ottenuti da stampo in silicone di 2 cm di lato.

Tabella 7. Valori di perdita di peso ricavati dalle curve TG nei diversi range di temperatura ottenute sui campioni di tipo (S-L) a diversi contenuti di GO

Provini Tipo (S-L)	(25-400)°C -%H ₂ O	(400-550)°C -%H ₂ O	(550-850)°C -%CO ₂	Totale -% peso
Cemento	-9.25	-2.55	-20.26	-31.96
Cem+0.025%GO	-10.32	-2.44	-20.42	-33.18
Cem+0.031%GO	-10.6	-2.19	-20.68	-33.47
Cem+0.04%GO	-10.26	-1.88	-20.09	-32.23

Per questa serie di campioni, l'analisi termica non mostra rilevanti differenze di quantità di acqua e CO₂ contenute nei campioni. L'andamento delle curve DTA non differisce sostanzialmente con quello già discusso per i materiale tipo (S-S).

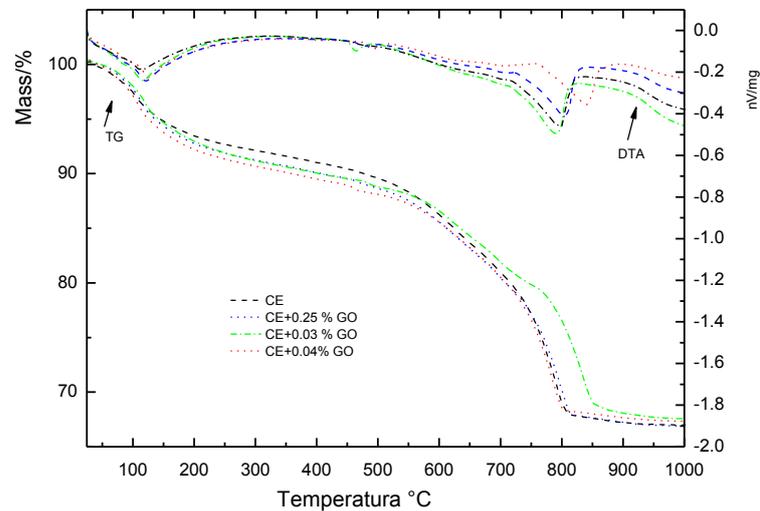


Figura 20. Curve TG/DTA ottenute sui campioni di tipo (S-L) a diversi contenuti di GO in flusso d'aria di 100cc/min alla velocità di 10°C/min

Analisi spettroscopica: le misure FT IR sono state fatte usando uno spettrometro Perkin Elmer equipaggiato con un MCT detectors. Gli spettri sono stati raccolti direttamente sulla polvere dei campioni supportata su dischetti con il metodo della riflettanza diffusa (32 scansioni con risoluzione 2 cm⁻¹). In **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** sono riportati gli spettri ottenuti su campioni di cemento puro e composito con lo (0.025, 0.031, 0.04)% di GO di tipo (S-L).

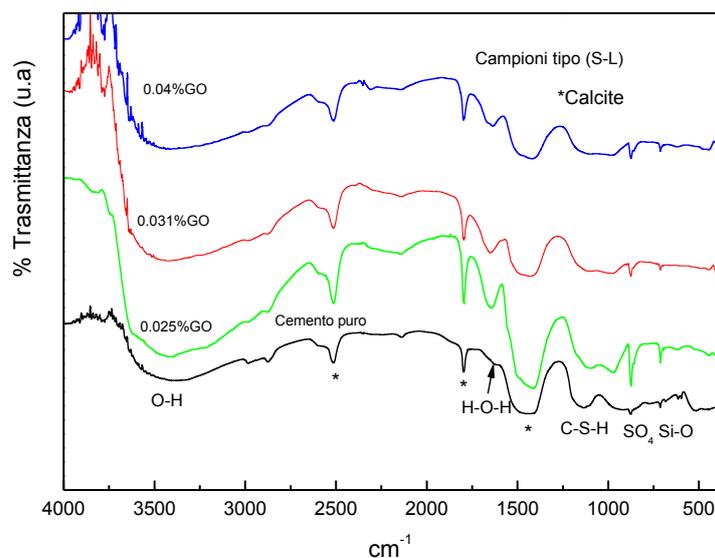


Figura 21. Spettri FT IR ottenuti su campioni di cemento puro e compositi con lo (0.025, 0.031, 0.04)% di GO di tipo (S-L)

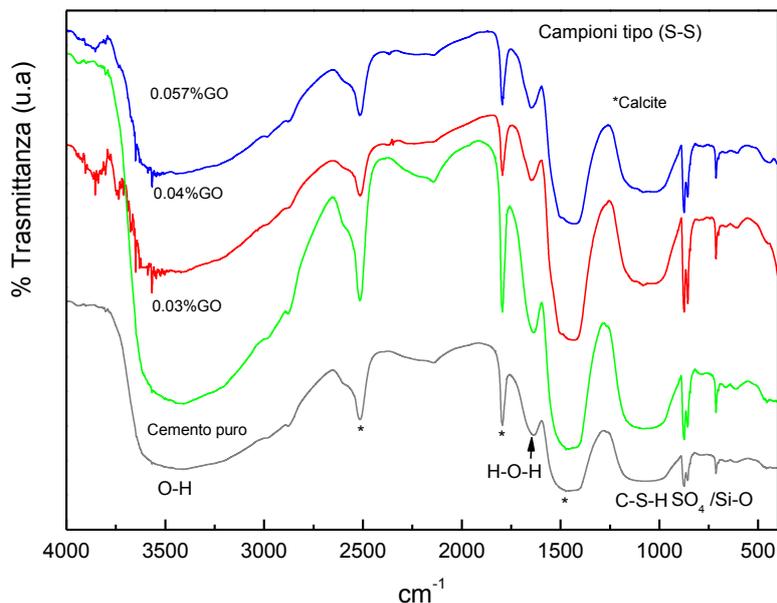


Figura 22. Spettri FT IR ottenuti su campioni di cemento puro e compositi con lo (0.03, 0.04, 0.057)% di GO di tipo (S-S)

In **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** sono mostrati gli spettri FT IR ottenuti su campioni tipo (S-L) di cemento puro e additivati con il GO. Nella regione tra 3600 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} è presente una larga banda dovuto allo stretching vibrazionale del gruppo OH mentre, gli assorbimenti a circa 2512 cm^{-1} e 1793 cm^{-1} e 1415 cm^{-1} sono caratteristici della calcite. La banda allargata a circa 1000 cm^{-1} è caratteristica della fase C-S-H mentre a circa 873 cm^{-1} è presente la banda associato all' SO_4 a più bassi numeri d'onda troviamo gli assorbimenti relativi al legame Si-O-Si. L'assorbimento a 1640 cm^{-1} è attribuibile sia all'acqua, sia al legame C=C della struttura del GO (vedi **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**). Tale banda di assorbimento è meno intensa per il solo cemento se confrontata con i campioni che contengono l'ossido di grafene. In **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** sono riportati gli spettri dei campioni di tipo (S-S) che presentano analoghe bande di assorbimento osservate sui campioni Tipo (S-L).

Analisi microstrutturale XRD e SEM: mediante la diffrazione di raggi X è possibile individuare le fasi cristalline presenti nei campioni. In particolare sono state fatte misure sui campioni prodotti di tipo (S-L) e (S-S) dopo i 28 giorni di cura in camera climatica in cui si sono sviluppate le fasi di presa e indurimento. Durante il processo d'idratazione i composti principali del cemento Portland: silicati di calcio, alite e belite, alluminato tricalcico e ferrite alluminato tetracalcico, formano dei composti idrati, quali la portlandite $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, l'ettringite $[3\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}]$, e una fase amorfa C-S-H che può cristallizzare in tobermorite. $[5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot (\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$. Le analisi XRD dei campioni sono state condotte a temperatura ambiente, con un diffrattometro SmartLab Rigaku, con sorgente Cu K α , operante a 40 kV e 30 mA nell'intervallo di misura di 2θ compreso tra $5-90^\circ$ con step di $0,05^\circ$. I campioni sono stati macinati manualmente prima di essere supportati su un porta campione.

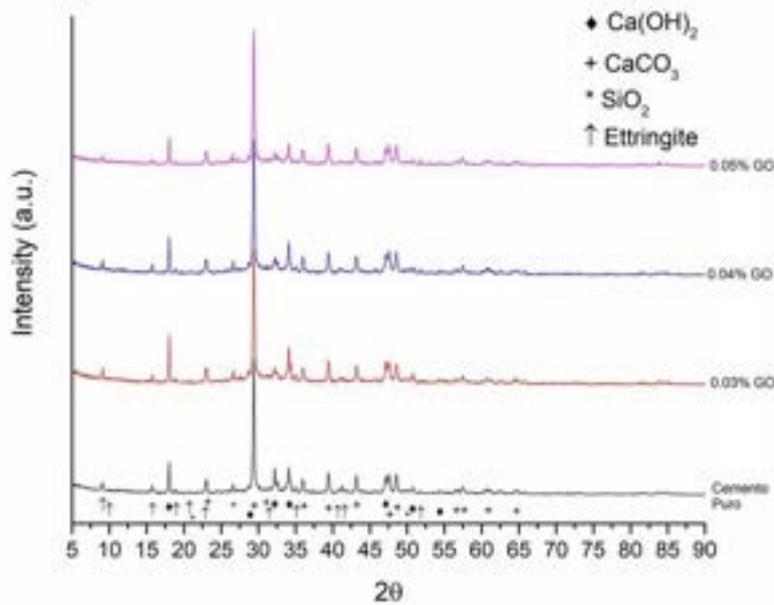


Figura 23. Spettri XRD dei campioni tipo (S-S) dopo 28 giorni in camera climatica a 25°C e 95% di umidità contenente differenti % di GO.

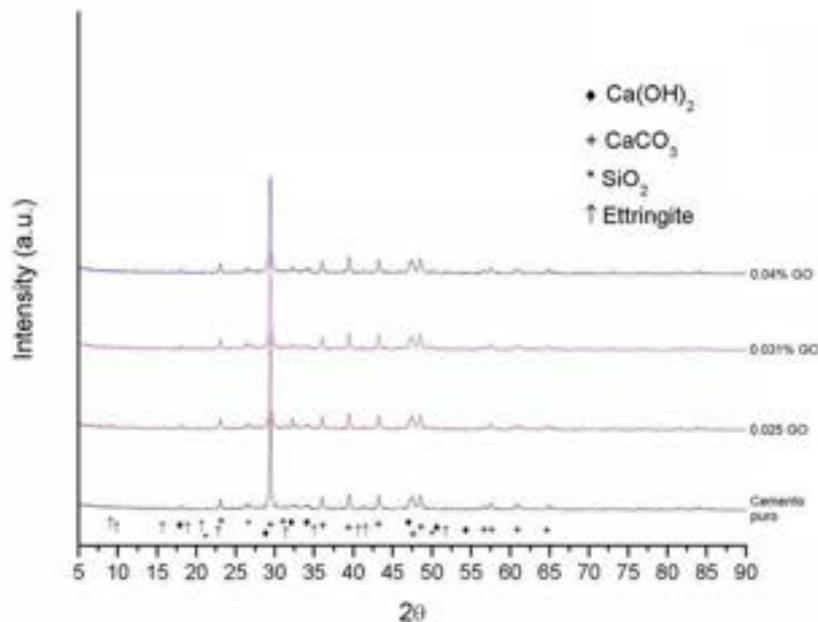


Figura 24. Spettri XRD dei campioni tipo (S-L) dopo 28 giorni in camera climatica a 25°C e 95% di umidità contenente differenti % di GO

In **Errore**. L'origine riferimento non è stata trovata. sono riportati gli spettri ottenuti mediante diffrazione di Raggi X sui campioni di tipo (S-S) al variare del contenuto di GO, mentre in **Errore**. L'origine riferimento non è stata trovata. i grafici riportano gli spettri ottenuti sui campioni di tipo (S-L) sempre al variare del contenuto di GO. L'analisi degli spettri evidenzia la presenza di Silice, Carbonato di Calcio, Portlandite e Ettringite, mentre, essendo presente in minime quantità, non è stato rilevato l'ossido di grafene.

L'analisi microscopica sui campioni, dopo le prove meccaniche, è effettuata con un microscopio elettronico a scansione (SEM) Zeiss MA 15. L'analisi EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) è stata eseguita mediante uno spettrometro Oxford Instruments e con il software di acquisizione ed elaborazione dati Aztec. I provini sono stati supportati su porta campioni in alluminio.

Campioni Tipo (S-S): in Figura 25 è riportata un'immagine a basso ingrandimento della frattura del campione di cemento contenente lo 0.03% di GO.

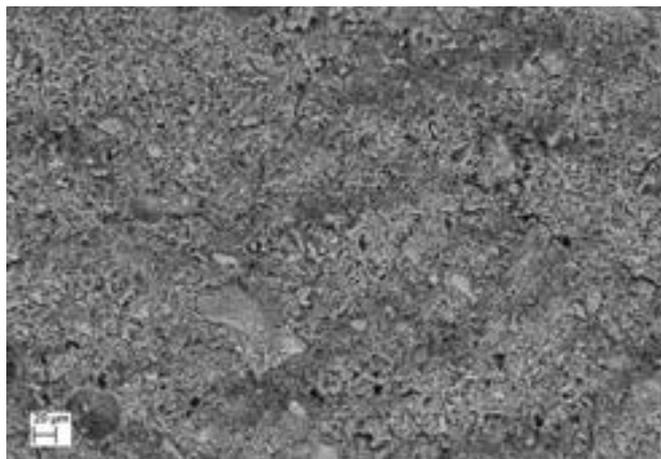


Figura 25. immagine SEM a basso ingrandimento della frattura del campione con 0.03% di GO.

Nei campioni è stato individuato il GO, in alcuni casi anche sotto forma di aggregati, intimamente connesso alla matrice cementizia come mostrato in Figura 26.

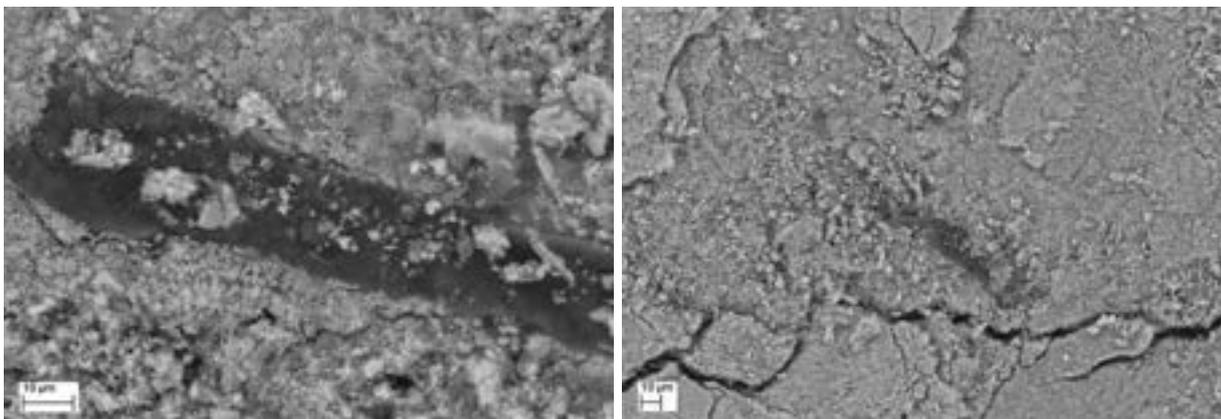


Figura 26. Immagine SEM che mostra la presenza del GO intimamente legato alla matrice cementizia

Di seguito sono riportate alcune immagini riguardanti le fasi cristalline che crescono con la maturazione del cemento. In **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** a sinistra, è possibile osservare la portlandite, che forma dei cristalli di forma esagonale piatta e l'ettringite, a destra, che assume invece la forma di cristalli aghiformi. Inoltre, è possibile osservare la fase C-S-H generalmente amorfa, formatasi dall'idratazione del C_3S/C_2S , che si presenta con strutture aghiformi disordinate.

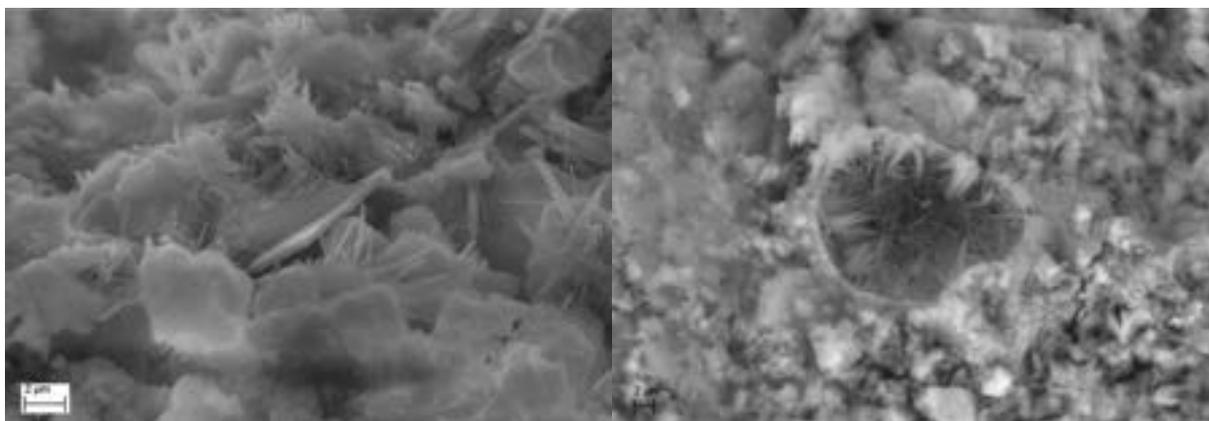


Figura 27 Immagini delle diverse strutture presenti nel cemento dopo presa e indurimento.

Campioni tipo (S-L): anche per questi tipi di campioni sono state fatte le analisi microstrutturali al SEM. In particolare di seguito si riportano le immagini ottenute sul campione Cemento + 0.04% di GO. In **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** sono riportate le immagini del campione in cui sono ben visibili le fasi formatesi a seguito del processo d'idratazione. In particolare nell'immagine a sinistra s'individuano l'ettringite e la fase C-S-H, mentre nell'immagine a destra si possono osservare sia le strutture aghiformi dell'ettringite che i cristalli piatti di forma esagonale della portlandite.

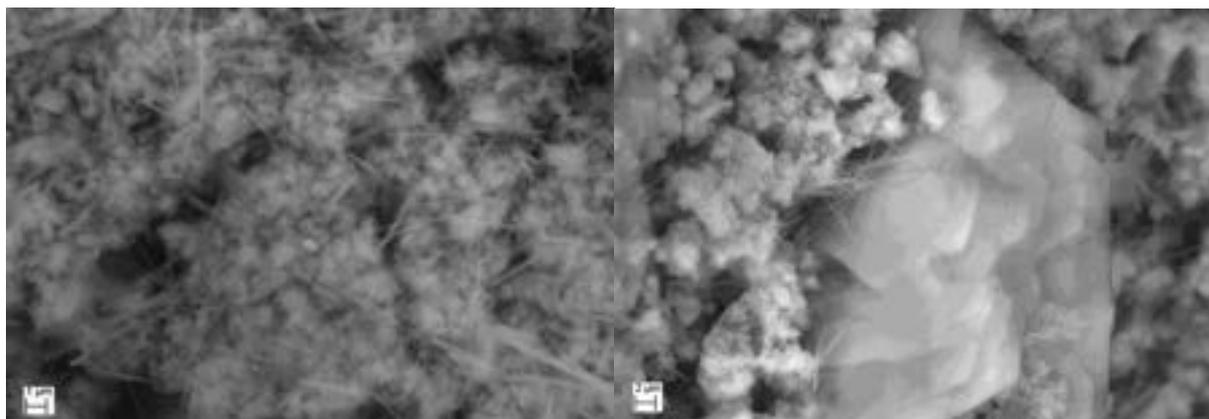


Figura 28. l'immagine a destra e a sinistra mostrano le strutture presenti nel cemento dopo presa e indurimento

Anche in questa serie di campioni è stato possibile individuare il GO com'è mostrato in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** I limiti della tecnica non consentono di stabilire eventuali legami del GO con la matrice di cemento, ma le osservazioni al SEM hanno permesso di verificare la dispersione del GO nella matrice (**Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** a sinistra) e la sua presenza in forma meno aggregata all'interno di porosità come si vede nella **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** a destra, dove il GO è indicato dalla freccia.

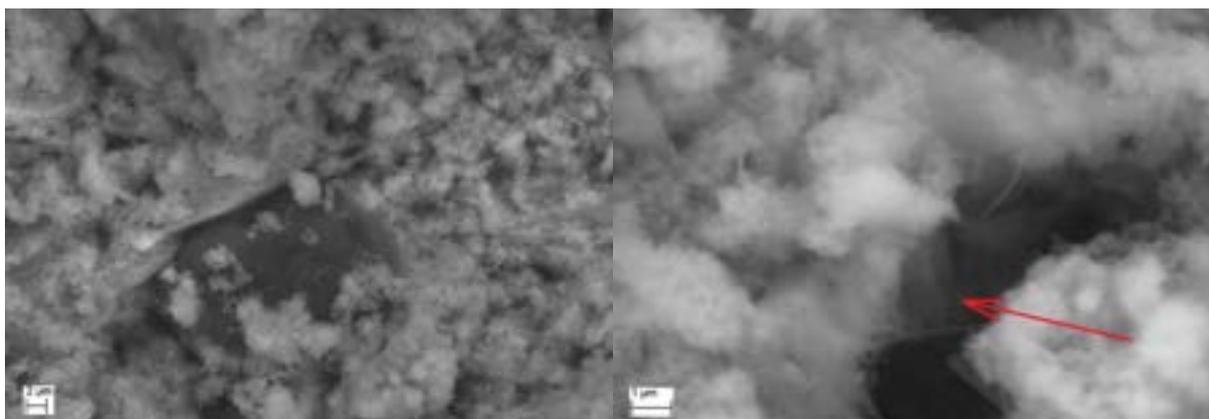


Figura 29. Immagine SEM del GO nel campione: a sinistra nella matrice cementizia e a destra la freccia rossa indica il GO all'interno di una porosità della matrice.

In **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** è riportato inoltre lo spettro EDS ottenuto puntando il fascio di elettroni sulla zona evidenziata dalla freccia. Lo spettro mostra la presenza di un'elevata concentrazione di Carbonio e tracce di Ca, Si, O e S derivanti dalla matrice circostante confermando la presenza del GO all'interno della porosità della matrice di cemento.

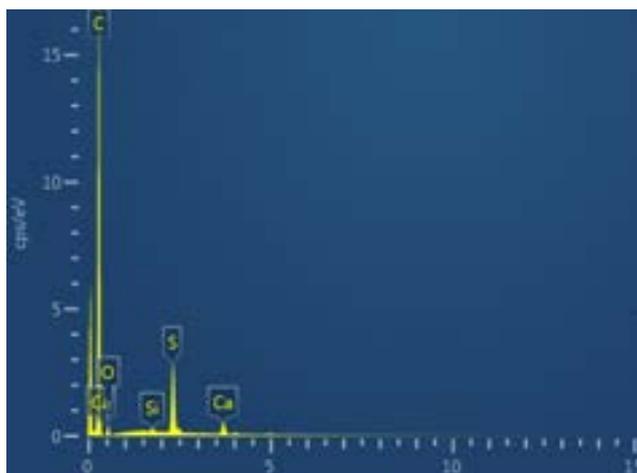


Figura 30. Spettro EDS ottenuto puntando il fascio di elettroni su un aggregato di GO.

I risultati ottenuti dalle analisi microstrutturali XRD e SEM effettuati sui campioni di tipo (S-S) e (S-L) hanno evidenziato come, le fasi cristalline individuate mediante diffrazione di raggi X sono in accordo con le microstrutture osservate al SEM. La tecnica XRD non permette di apprezzare eventuali interazioni della matrice cementizia con il GO essendo questo in concentrazioni molto basse. D. Kang et al [29], ipotizzano la formazione di legami tra i silicati idrati di calcio (C-S-H) del cemento e il GO e la sua funzione di ponte durante la fase di idratazione del cemento. Gli autori ritengono che il GO incrementi la coerenza della matrice e ritardi la propagazione di cricche. Analogamente Babak et al [30] descrivono un meccanismo, di idratazione del cemento con il GO, nel quale il GO agisce da agente di nucleazione dei silicati idrati di calcio con il quale crea dei forti legami che potrebbero giustificare un miglioramento delle caratteristiche meccaniche del cemento additivato. L'aspetto interessante che viene inoltre sollevato è che essendo il GO idrofilo, tende ad assorbire acqua e di conseguenza, se presente *in elevate quantità*, tende a sottrarla alle fasi idrauliche che si formano durante l'idratazione del cemento, causandone una riduzione delle proprietà meccaniche. Per questo motivo il contenuto di GO nei cementi non può essere troppo elevato e si deve considerare la quantità di acqua che il GO può assorbire [30].

2.3 Tests di compressione.

Lo scopo dei tests di compressione uniassiale è quello di valutare la resistenza a compressione del cemento in funzione del tipo di preparazione delle paste tipo (S-S) e tipo (S-L) e del contenuto di ossido di grafene presente nei provini. Per tali ragioni, tutti i provini sono stati, come già detto, pesati e misurati. In **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** è mostrato il *set-up* dell'apparecchiatura della TECNOTEST utilizzato per le prove di compressione mentre in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** è mostrato un campione tra i piatti della pressa.

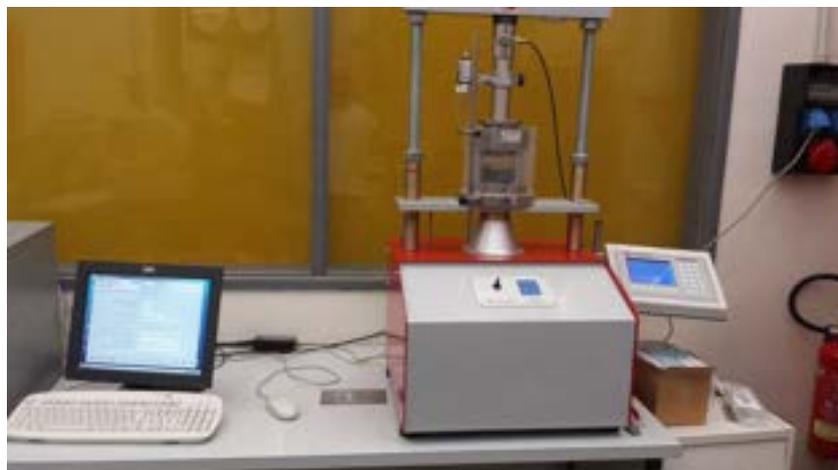


Figura 31. Set-up dell'apparecchiatura della TECNOTEST utilizzato per le prove a compressione



Figura 32. Provino prima del test di compressione

Inizialmente sono state fatte diverse prove per ottimizzare la velocità di compressione in funzione della geometria dei campioni preparati. La velocità scelta è pari a 5 mm/min. **In Errore. L'origine riferimento non è stata trovata. e Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** sono riportati i valori medi delle resistenze a compressione conseguiti sui campioni di tipo (S-L) Serie2 e Serie1 rispettivamente. In entrambi i casi tutti i campioni contenenti GO presentano valori di resistenza a compressione più elevati rispetto al solo cemento. Il valore massimo è stato riscontrato per il campione additivato con lo 0.03 %GO nel caso della Serie2, mentre per la Serie1 questo si è ottenuto per il campione additivato con lo 0.034% di GO. Nella stessa **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** è anche riportato il valore medio ottenuto su campioni di 0.056%GO con un rapporto acqua/cemento W/C=1. I risultati delle prove meccaniche ottenuti su questo campione (preparato con una diversa procedura) confermano quanto riportato in letteratura [31] riguardo l'influenza del rapporto w/c. In particolare all'aumentare di tale rapporto diminuisce la resistenza meccanica del cemento ma aumenta la lavorabilità dello stesso.

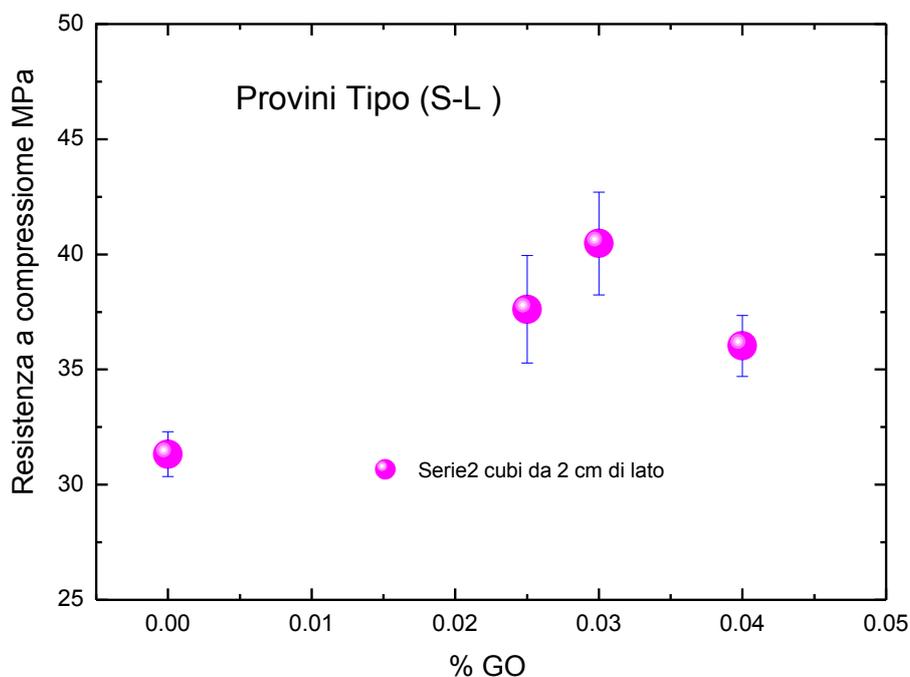


Figura 33. Resistenza a compressione dei provini tipo (S-L) in funzione del contenuto di %GO.

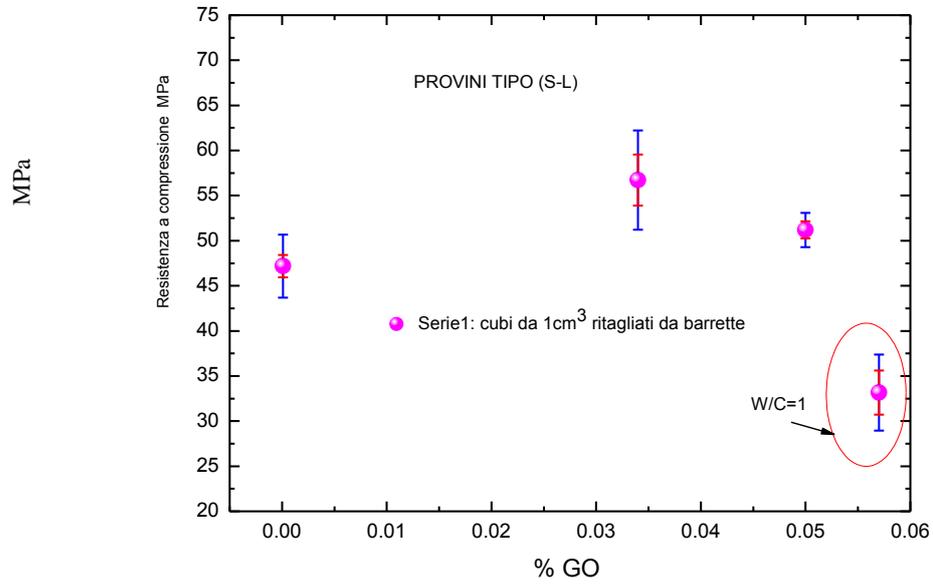


Figura 34. Resistenza a compressione dei provini tipo (S-L) in funzione del contenuto di %GO.

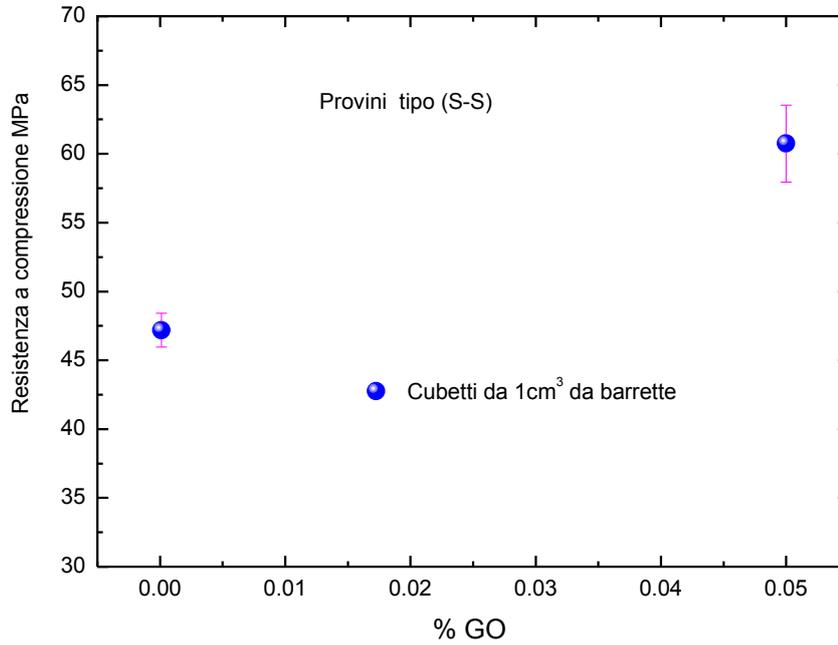


Figura 35. Resistenza a compressione dei provini tipo (S-S) in funzione del contenuto di %GO.

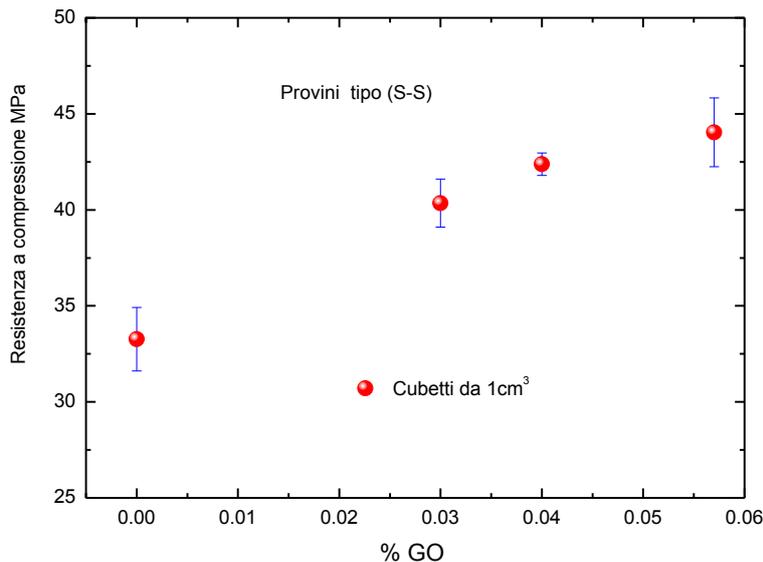


Figura 36. Resistenza a compressione dei provini tipo (S-S) in funzione del contenuto di %GO.

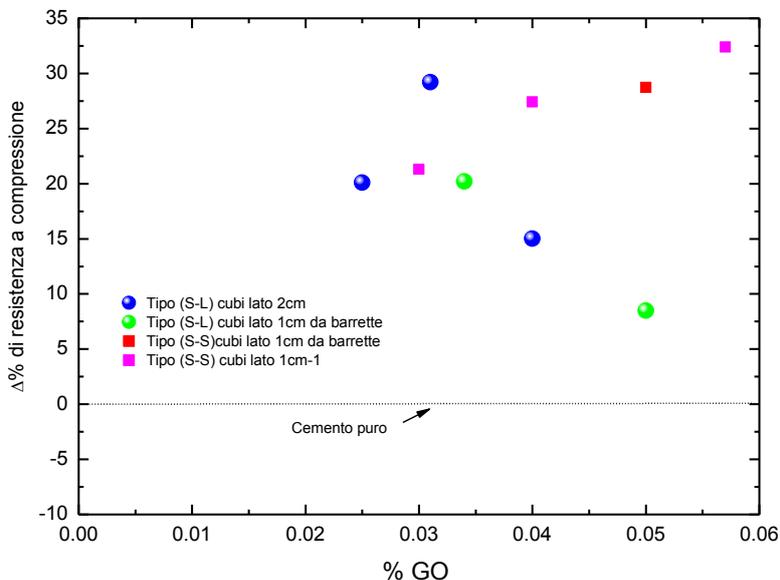


Figura 37. Incremento % della resistenza a compressione di tutti i campioni testati rispetto al loro relativo cemento puro in funzione della concentrazione di GO

In **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** sono riportati i valori di resistenza a compressione ottenuti sui campioni Tipo (S-S) contenenti lo 0.05% di GO a forma cubica di lato di 1 cm ottenuti dal taglio delle barrette. In **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** sono invece riportati i valori conseguiti sui campioni di tipo (S-S), di geometria sempre cubica di 1cm³ ottenuti da stampo in silicone. I campioni contenenti GO mostrano una resistenza a compressione maggiore di quella misurata sui campioni di solo cemento ma in questo caso, nel range analizzato, i valori di resistenza a compressione non presentano un massimo ma aumentano con l'aumentare della concentrazione di GO nei campioni. In **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** sono mostrati i risultati di tutti i test di resistenza a compressione

effettuati riportati come variazione % rispetto al cemento puro in funzione della concentrazione di GO. Essi evidenziano un rilevante incremento delle proprietà meccaniche in provini contenenti il GO. In particolare nelle nostre condizioni operative, i campioni di tipo (S-S) nel range esplorato 0.03% e 0.057% di GO mostrano un incremento che va dal 20% al 33% rispetto ai provini costituiti da solo cemento. Quelli di tipo (S-L) hanno invece confermato che il miglior valore di resistenza a compressione si ottiene per una concentrazione di circa 0.03% GO e in questo caso l'aumento massimo è di circa il 30%. Tali risultati sono in buon accordo con quelli riportati in letteratura [32-37].

2.4 Tests di conducibilità termica (K)

La conducibilità termica (o conduttività termica, indicata k) è il rapporto, in condizioni stazionarie, fra il flusso di calore (cioè la quantità di calore trasferita nell'unità di tempo attraverso l'unità di superficie) e il gradiente di temperatura che provoca il passaggio del calore nel caso della conduzione termica (ovvero quando i contributi al trasferimento di calore per convezione e per irraggiamento termico siano trascurabili). In altri termini, la conducibilità termica è una misura dell'attitudine di una sostanza a trasmettere il calore (vale a dire maggiore è il valore di λ o k , meno isolante è il materiale). Essa dipende solo dalla natura del materiale, non dalla sua forma.

La conducibilità termica è definita come il rapporto fra il flusso di calore osservato e il gradiente spaziale di temperatura corrispondente:

$$K = \frac{q}{\nabla T}$$

dove:

q è il vettore flusso termico

∇T è il gradiente di temperatura.

Nel caso in cui i due vettori siano paralleli, la conducibilità termica è una grandezza scalare; nel caso generale invece è un tensore del secondo ordine, rappresentabile in un dato riferimento con una matrice quadrata.

La legge di Fourier stabilisce che la conducibilità termica è una costante di proporzionalità. La conducibilità termica di una sostanza dipende dalla temperatura (per alcuni materiali aumenta all'aumentare della temperatura, per altri diminuisce), dall'induzione magnetica, e da fattori fisici come la porosità (che blocca i fononi responsabili della conducibilità termica nei materiali ceramici), e dipende anche dalla pressione nel caso di aeriformi.

Le misure di conducibilità sono state fatte utilizzando lo strumento Hot Disk TPS 2500S della HOT DISK, (vedi **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**) basato sul metodo "transient plane source" (TPS) [38]. Tale metodo consiste nell'impiegare un sensore, avente la configurazione di una doppia spirale, posto tra due campioni uguali (**Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**); durante la misura una corrente attraversa la spirale e ne provoca un riscaldamento. Il calore generato è dissipato nella porzione di materiale che circonda il sensore ad una velocità che dipende dalle caratteristiche di trasporto termico del materiale stesso. Analizzando la variazione della temperatura in funzione del tempo, attraverso la stessa spirale, si determinano le caratteristiche termiche (K , diffusività e capacità termica specifica) del materiale applicando un modello matematico appositamente sviluppato, riportato anche nella norma ISO/DIS 22007-2.2 (2008).[39]



Figura 38. Foto dello strumento Hot Disk TPS 2500 per le misure di conducibilità.

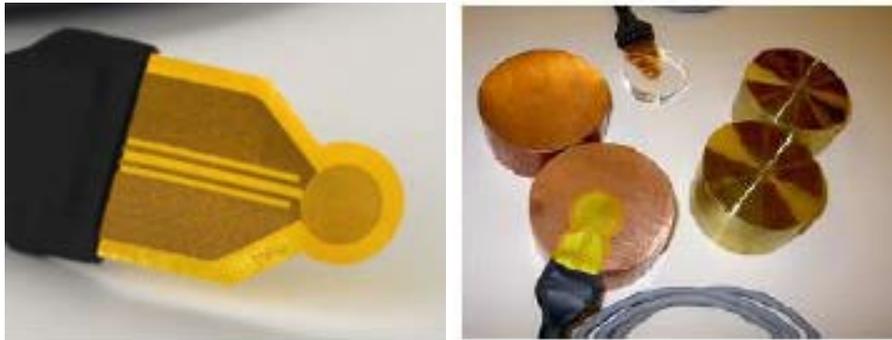


Figura 39 Sensori per misure termiche.

Utilizzando opportuni valori di potenza applicata alla spirale, sono interessati volumi di materiale di diverse dimensioni e questo fa sì che vi siano solo dimensioni minime del campione, ma non massime. Un vantaggio di questa tecnica è la misura diretta di tre grandezze termiche, che difficilmente possono essere valutate singolarmente con altre tecniche. Lo svantaggio è che sono necessari due campioni pressoché identici tra cui inserire il sensore; questo però dà la possibilità di verificare l'omogeneità del materiale, anzi utilizzando particolari accorgimenti si possono fare valutazioni proprio sulle disomogeneità dello stesso, più o meno volute.

Set-up sperimentale: Per la determinazione di K su miscele di cemento, è stato condotto inizialmente uno studio di fattibilità finalizzato sia alla determinazione dei parametri operativi idonei (dimensione del sensore, potenza da applicare al sensore e tempo di applicazione), che alla individuazione della geometria da usare per la preparazione dei campioni. In particolare, a questo scopo sono stati utilizzati vari campioni in accoppiamento con diversi sensori.

In ciascun test effettuato, sono stati valutati:

- lo spessore del materiale interessato all'aumento di temperatura, che necessariamente deve essere tutto contenuto nello spessore totale del campione;
- la grandezza adimensionale $\tau = \sqrt{t a / r^2}$ dove t è il tempo di applicazione della potenza, a è la diffusività termica del materiale e r è il raggio del sensore; τ deve essere compreso tra 0.3 e 1.

In Errore. L'origine riferimento non è stata trovata. sono mostrate le foto di alcuni provini di cemento e cemento +%GO con geometrie diverse utilizzati inizialmente per lo studio di fattibilità delle prove di Conducibilità termica .



Figura 40. Foto di alcuni provini di cemento e cemento +%GO con geometrie diverse utilizzati per le prove Conducibilità termica.

In base ai valori ottenuti per questi parametri discriminanti, è stata individuata questa configurazione sperimentale di misura:

Raggio del sensore	2 mm
Dimensione campione	Parallelepipedi 30 x 30 x 7 mm ³
Potenza applicata	25 mW
Tempo di applicazione della potenza	10 s

In **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** è mostrata la posizione del sensore tra i campioni di geometria scelta per il set di misure. Su ciascun campione sono state eseguite 5 misure, in posizioni diverse, compatibilmente con la superficie disponibile del campione e la dimensione areale del sensore. I risultati sperimentali sulle misure di conducibilità termica effettuati sui campioni contenenti GO in diverse percentuali sono riportati in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** Si può affermare che l'inserimento di GO, anche in piccole quantità, nel cemento ha comportato un incremento della conducibilità termica, mediamente pari al 6.7%. Tale risultato non era del tutto aspettato poiché l'ossido di grafene è un materiale non conduttore.

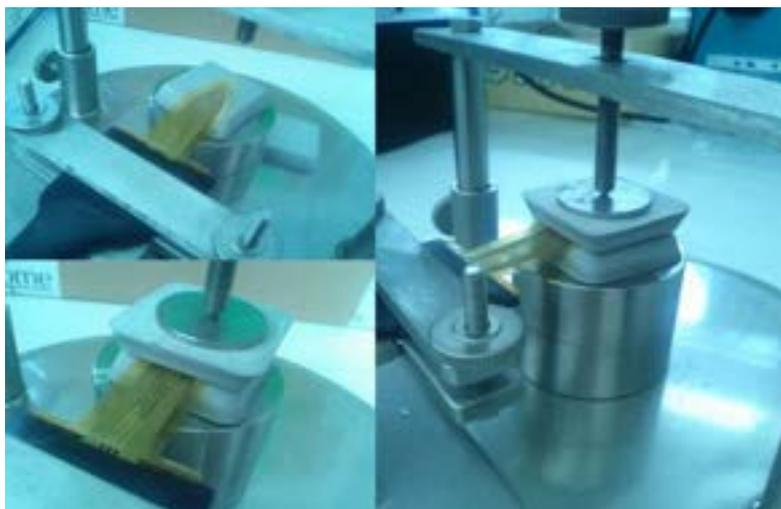


Figura 41. Posizionamento del sensore (spirale in Ni racchiusa all'interno di un involucro di Kapton) tra i due campioni uguali

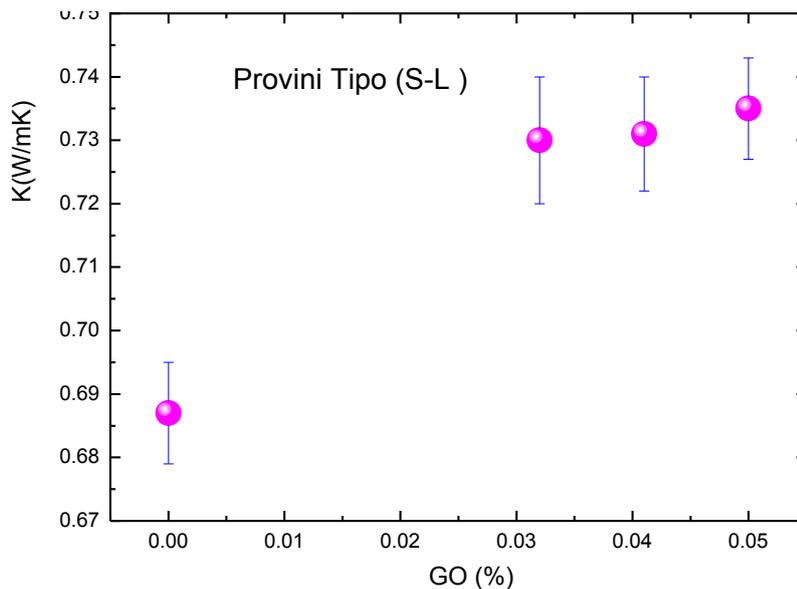


Figura 42. Conducibilità termica dei compositi con diverse % di GO

2.5 Conclusioni

In quest'anno di ricerca, le attività sperimentali hanno riguardato principalmente la produzione di paste a base di cemento Tipo II/A-LL 42,5 R (miscela al calcare 6%-20%) additivate con diverse quantità di GO nel range 0.025%-0.057% allo scopo di studiare l'effetto dell'ossido di grafene sulle proprietà, termiche, meccaniche e reologiche del cemento. Per valutare l'effetto dell'omogeneità della pasta (Cemento + %GO) sono state eseguite due tipi di procedure in cui il GO è mescolato al cemento in forma solida Tipo (S-S) o dispersa in soluzione acquosa Tipo (S-L) prima di procedere all'impasto. È stata inoltre studiata l'influenza del GO sulla lavorabilità della pasta ed è stato osservato che la viscosità dell'impasto contenente GO è minore rispetto a quello del cemento puro dopo 50 min dalla preparazione. Tutti i provini dopo la cura effettuata in camera climatica a 25°C con umidità del 95% x 28 giorni sono stati caratterizzati mediante tecniche quali TG/DTA, XRD, FT IR, SEM. I risultati delle analisi TG/DTA hanno evidenziato l'effetto del GO sull'idratazione del cemento mostrando una quantità di acqua maggiore nei provini contenenti l'additivo. Le analisi strutturali XRD e SEM hanno confermato la presenza di tutte le fasi caratteristiche dei prodotti d'idratazione del cemento mentre non sono state individuate fasi cristalline secondarie dovute all'interazione del GO con le fasi di cemento. I valori di densità di bulk dei provini contenenti GO in tutti i casi sono stati più bassi rispetto ai valori dei loro rispettivi cementi puri.

I test di resistenza a compressione hanno evidenziato come i provini arricchiti con GO mostrano una resistenza a compressione maggiore rispetto al solo Cemento di circa il 33%. Tali risultati sono in accordo con quanto riportato in letteratura con cementi portland di tipo I.

Allo scopo di ridurre i costi e aumentare la sostenibilità ambientale del processo di produzione dell'ossido di grafene si è promosso uno scale-up del processo di sintesi aumentando del 50% la quantità di grafite commerciale processata per batch ottenendo buoni valori di resa di reazione. Inoltre in quest'ottica è stato ottimizzato, mediante tecnologie di micro-filtrazione tangenziale a membrana, il processo di purificazione.

Per valutare il comportamento termico dei compositi (Cemento +%GO) in vista di un loro uso nell'ambito degli edifici con caratteristiche di alta efficienza energetica e a energia quasi zero sono state fatte misure di conducibilità termica sui provini prodotti. A tal fine è stato condotto inizialmente uno studio di fattibilità

finalizzato sia alla determinazione dei parametri operativi idonei (dimensione del sensore, potenza da applicare al sensore e tempo di applicazione) sia alla individuazione della geometria da usare per la preparazione dei campioni. In particolare, a questo scopo sono stati utilizzati vari campioni in accoppiamento con diversi sensori.

I test di conducibilità termica sono stati condotti sui provini di adatta geometria e a diverso contenuto di GO, dopo la cura in camera secca per 28 giorni a 25°C e 95% di umidità. I risultati hanno mostrato che l'aggiunta del GO (0.03%-0.05%) nel cemento, anche se in piccole quantità, ha comportato un incremento della conducibilità termica di circa il 7%. In questo caso non possiamo far riferimento ai dati di letteratura in quanto, a nostra conoscenza, i nostri dati sono i primi pubblicati riguardanti questi tipi di materiali compositi.

I buoni risultati di maggiore conducibilità termica e resistenza insieme a quelli di minore densità ottenuti sui compositi di cemento + GO, rendono le prospettive di sviluppo futuro di questi compositi attraenti per applicazioni che richiedono un nuovo materiale che riduca il fabbisogno energetico per la costruzione, il funzionamento e la riqualificazione degli edifici (un esempio di applicazione tecnologica di tali compositi potrebbe essere il loro utilizzo negli impianti di riscaldamento elettrico e/o idraulico a pavimento).

3 Riferimenti

- [1] Direttiva CEE 30/05/2018 n.2018/844/UE Direttiva (UE) 2018/844 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 30 maggio 2018, che modifica la direttiva 2010/31/UE sulla prestazione energetica nell'edilizia e la direttiva 2012/27/UE sull'efficienza energetica.
- [2] European Council for an Energy Efficient Economy (ECEEE), «Net zero energy buildings: definitions, issues and experience,» 2009.
- [3] K. Voss, E. Musall e M. Lichtmeß, "From Low-Energy to Net Zero-Energy Buildings: Status and Perspectives" Journal of Green Building, 6 (1) (2011) 46-57
- [4] K. Voss e K. Musall, Net zero energy buildings, II a cura di, Munich: Detail Green Books, 2012.
- [5] H. Poirazis, A. Blomsterberg e M. Wall, «Energy simulations for glazed office buildings in Sweden,» Energy and Buildings, 40, (7) (2008) 1161-1170.
- [6] Jun ChenChi-sunPoon "Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications" Building and Environment 44 (9) (2009) 1899-1906.
- [7] Jun ChenShi-congKouChi-sunPoon "Photocatalytic cement-based materials: Comparison of nitrogen oxides and toluene removal potentials and evaluation of self-cleaning performance" Building and Environment 46, (9) (2011) 1827-1833.
- [8] S. Prabhua, L. Cindrella, O. Joong, K. Mohanrajub "Superhydrophilic and self-cleaning rGO-TiO2 composite coatings for indoor and outdoor photovoltaic applications" Solar Energy Materials and Solar Cells 169,(2017) 304-312.
- [9] S. Sun, H. Ding "Preparation of Nano-TiO2-Coated SiO2 Microsphere Composite Material and Evaluation of Its Self-Cleaning Property" Nanomaterials 7 (11) (2017) 367.
- [10] W. Zhang, C. Zhou, W. Zhou "Fast and Considerable Adsorption of Methylene Blue Dye onto Graphene Oxide" Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 87 (1) (2011) 86.
- [11] R.K. Joshi, "Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes".Science 343 (6172) (2014) 752-754.
- [12] J.Chen, D. Zhao, H. Ge, J. Wang, "Graphene oxide-deposited carbon fiber/cement composites for electromagnetic interference shielding application" Construction and Building Materials, 84 (2015) 66-72.
- [13] H. T. Chou, Y.C. Chen, C.-Y. Lee , H.-Y. Chang, N.-H. Taia "Switchable transparency of dual-controlled smart glass prepared with hydrogel-containing graphene oxide for energy efficiency" Solar Energy Materials & Solar Cells 166 (2017) 45-51
- [14] J.Chen, B. Yao, C.Li, S. G., " An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide" Carbon 64 (2013), 225

- [15] N.E. Sorokina, M.A. Khaskov, V.V. Avdeev., I.V. Nikol'skaya, "Reaction of graphite with sulfuric acid in the presence of KMnO_4 ", Russian J. of Gen. Chem. 75(2) (2005), 162
- [16] Shahriary L.,Y, Athawale A.A., "Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach", Int. J. of Renewable Energy and Environmental Engineering 2(1) (2014), 58
- [17] Song J., Wang X. and Chang C., "Preparation and Characterization of Graphene Oxide", J. of Nanomaterials (2014), 1.
- [18] Wu T., Ting J., "Preparation and characteristics of graphene oxide and its thin films" Surface & Coatings Technology 231 (2013), 487.
- [19] Krishnamoorthy K., Veerapandian M., Yun K., Kim S.J., "The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation", Carbon 53 (2013), 38.
- [20] Zaabaa N.I. et al., "Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence", Procedia Engineering 184 (2017), 469.
- [21] Paulchamy B., Arthi G. and Lignesh B.D., "Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomaterial", Nanomedicine & Nanotechnology 6(1) (2015), 253.
- [22] Tolle F.J., Gamp K., Mulhaupt R., "Scale-up and purification of graphite oxide as intermediate for functionalized graphene", Carbon 75 (2014), 432.
- [23] Shao G., et al., "Graphene oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation", J. Mater. Sci. 47 (2012), 4400
- [24] D.Kang , K.S: Seo , H.Y Lee , W. Chung " Experimental study on mechanical strength of GO-cement composites" Construction and Building Materials 131 (2017) 303–308
- [25] G.S.M. Kai, P. Zhu, H.K. Asghar, Q. Ling, L. Dan, C. Frank, M.W. Chien, H.D. Wen, "Reinforcing effects of graphene oxide on Portland cement paste", Mater. Civ. Eng. 27 (2) (2014).
- [26] Lv. Shenghua, M. Yujian, Q. Chaochao, S. Ting, L. Jingjing, Z. Qingfang, "Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites", Constr. Build. Mater. 49 (2013) 121–127.
- [27] Lv. Shenghua, T. Sun, L. Jingjing, Z. Qingfang "Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites" Construction and Building Materials 49 (2013) 121–127
- [28] Lv. Shenghua, T. Sun, L. Jingjing, Z. Qingfang, "Use of graphene oxide nanosheets to regulate the microstructure of hardened cement paste to increase its strength and toughness", Cryst. Eng. Commun. 16 (36) (2014) 8508–8516.
- [29] B. Fakhim, A. Hassani, A. Rashidi, P. Ghodousi, "Preparation and mechanical properties of graphene oxide: cement nanocomposites", Science (2014) 10. 276323.
- [30] Gustafsson S.E, "Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials", Review of Scientific Instruments 62 (1991), 797
- [31] ISO 22007-2, Plastics — Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity Part 2— Transient plane hot source (hot disc) heat method (2008)