

UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali**

**Caratterizzazione della scorrevolezza di polveri
con un metodo penetrometrico**

Relatore: Prof. Andrea Claudio Santomaso

Laureando: EUGENIO BELLUSSI

Anno Accademico 2018/2019

Riassunto

Nella presente Tesi viene presentato il lavoro svolto presso il Laboratorio APTLab, afferente alla struttura del DII e legato all'ambito dell'ingegneria chimica e dei processi industriali.

Inizialmente l'attività era stata rivolta alla precompressione e all'analisi di materiale sabbioso, focalizzandosi in particolare su come sfruttare al meglio la Textureanalyzer TEX'AN 200.

Tuttavia, poco dopo sono state rinvenute una serie di complicanze intrinseche nel macchinario e nella metodica pensata inizialmente, per cui si è deciso di studiare approfonditamente la strumentazione, di risolvere tutte le problematiche che erano state riscontrate sin dai primi esperimenti e di prestare un'attenzione particolare alle variazioni di forza derivate dall'aggiunta di piccole quantità d'acqua e dalle condizioni di deposito del campione granulare, che ne influenzano il processo di aggregazione.

Pertanto, queste caratteristiche sono state esaminate attraverso la cella di shear e l'indentazione penetrometrica al fine di evidenziare gli effetti riportati dal sistema.

I risultati ottenuti hanno suggerito di implementare ai dati vari modelli, in particolare quello di H.Rumph, che ne ha permesso l'ottimizzazione ed una sufficiente collineazione dei valori.

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 - TEORIA.....	3
1.1 PROPRIETÀ DELLE POLVERI.....	3
1.2 LEGAMI TRA PARTICELLE	3
1.2.1 Forze di Van der Waals.....	4
1.2.2 Approssimazione di Hamaker.....	5
1.2.3 Forze elettrostatiche	7
1.2.4 Forze capillari e tensione superficiale	8
1.3 MECCANICA DEI SOLIDI GRANULARI	10
1.3.1 Meccanismi di deformazione.....	12
1.3.2 Yield loci e legge di Coulomb	13
1.3.3 Cerchi di Mohr.....	15
1.3.4 Campi di flusso.....	17
1.4 FLUSSO IN POLVERE E TECNICHE DI MISURAZIONE	19
1.4.1 Angolo di riposo	20
1.4.2 Indice di compressibilità e rapporto Hausner.....	21
1.4.3 Portata attraverso un orifizio	23
1.4.4 Cella di shear.....	24
1.4.5 Indentazione strumentale	27
CAPITOLO 2 - MATERIALI E METODI	31
2.1 METODO DI INDENTAZIONE MECCANICO.....	31
2.1.1 Impostazione e metodologia sperimentale	31
2.1.2 Texture analyzer TEX'AN 200	34
2.1.3 MATLAB.....	39
2.2 CELLA DI SHEAR	41
2.2.1 Caratteristiche generali della cella di shear	41
CAPITOLO 3 - RISULTATI	45
3.1 PRECOMPRESSIONE	45
3.2 PRIMI ESPERIMENTI	46
3.2.1 Esperimento cilindri e multiperforazione	48
3.2.2 Studio interferenza del bordo e del fondo.....	50
3.2.3 Correlazione peso pendenza.....	54
3.2.4 Impaccamento.....	55

3.2.5	<i>Cambio supporto per cadute</i>	56
3.3	CELLA DI SHEAR	57
3.4	TEST FINALE	58
3.4.1	<i>Caratteristiche rapporto peso-umidità</i>	60
3.4.2	<i>Adimensionalizzare i dati</i>	61
3.4.3	<i>Modello ideale</i>	61
	CONCLUSIONI	65
	APPENDICE 1	67
	NOMENCLATURA	71
	BIBLIOGRAFIA	73
	RINGRAZIAMENTI	75

Introduzione

Nell'industria di processo il 50% circa dei prodotti è particolato (R.N. Shreve e J.A Brink, Chemical Process Industries, 1977). Le industrie coinvolte sono numerose e molto diversificate tra loro: chimica-farmaceutica, alimentare, mineraria, energetica, dedicata a fertilizzanti, materie plastiche e molte altre.

Generalmente, i materiali granulari sono più difficili da gestire rispetto ai liquidi poiché le loro proprietà sono maggiormente complesse. Infatti, questi possono essere caratterizzati in base alle proprietà delle singole particelle come dimensioni, forma, densità, superficie; e altre proprietà che invece ne descrivono il comportamento quando sono prese in gruppo, come PSD (distribuzione delle dimensioni delle particelle), densità apparente, scorrevolezza. A causa delle loro caratteristiche particolari, le operazioni che coinvolgono i materiali granulari devono essere studiate attentamente per evitare segregazioni durante lo stoccaggio o lo scorrimento.

In particolare, se la previsione del comportamento riguardo il flusso di una polvere è inaffidabile, possono risultare grossi problemi durante la lavorazione e lo stoccaggio delle stesse. Una buona soluzione per prevenirli consiste nel caratterizzare il materiale in questione, al fine di comprenderne quindi le proprietà grazie all'ausilio di numerose tecniche attualmente disponibili. La cella di shear risulta essere quella più utilizzata, in particolare quando si tratta di polveri poste a moderate o elevate sollecitazioni di taglio e in condizioni quasi statiche, per le quali sono presenti diversi metodi consolidati per la progettazione di grandi contenitori o di silos tarati su queste caratteristiche (A.W. Jenike, 1967).

Pertanto, questa Tesi è nata con lo scopo di indagare le proprietà di una sabbia di Fontainebleau sottoposta a varie concentrazioni di umidità tramite indentazione strumentale: un metodo innovativo per studiare le forze di coesione indotte dalla presenza di umidità e il loro effetto sulla scorrevolezza del materiale. Specifichiamo infine, che per poter avere sempre un confronto diretto tra i risultati, sono comunque state utilizzate anche le metodiche classiche, quali la sopraccitata cella di shear.

Capitolo 1

Teoria

In questo capitolo è riportata una panoramica sulle più comuni interazioni tra particelle che possono portare la polvere ad agglomerarsi e ad aderire alle apparecchiature di processo. Successivamente vengono trattate le proprietà meccaniche delle polveri sotto un carico applicato, queste sono importanti poiché possono avere un profondo effetto sulla lavorazione del solido. Alla fine del capitolo, vengono illustrati i metodi comunemente utilizzati per caratterizzare il comportamento del materiale granulare, con particolare riguardo alla tecnica di indentazione meccanica. I metodi in questione, più o meno affidabili, sono molteplici perché nessuno tra questi può essere univocamente applicato per misurare la scorrevolezza dei flussi di polvere.

1.1 Proprietà delle polveri

Il comportamento di un solido granulare viene influenzato da molte proprietà, le quali generalmente vengono suddivise in tre gruppi principali: proprietà fisiche intrinseche, condizioni di processo e condizioni ambientali esterne. Di conseguenza, fattori come dimensioni, forma, rugosità, porosità, densità e interazioni tra particelle, sforzo di , velocità di deformazione, temperatura e umidità, possono influire sulle prestazioni della polvere. Inoltre, la polvere stessa può manifestare comportamenti simili a quelli dei gas o dei liquidi a seconda dello sforzo applicato.

1.2 Legami tra particelle

Esistono diversi tipi di interazioni che agiscono tra le singole particelle e la loro definizione teorica è importante per comprendere il comportamento della polvere. Infatti, quando queste diventano significative, superando gravità e forze applicate, causano la coesione e agglomerazione tra particelle, nonché aderenza alle apparecchiature di processo: condizione da evitare nella maggior parte dei processi industriali.

Le forze principali che agiscono tra le particelle sono la forza di Van der Waals, forze elettrostatiche, magnetiche e meccaniche. Oltre a ciò, se si presenta anche il fattore umidità,

come nel nostro caso, vanno considerate inoltre le forze capillari e la tensione superficiale, causate dall'adesione capillare dei ponti liquido-liquido nella zona di contatto e vicinanza tra particelle.

1.2.1 Forze di Van der Waals

Nel 1873, Van der Waals notò il comportamento non ideale dei gas e lo attribuì all'esistenza di interazioni tra molecole. Queste interazioni sono dovute a dipoli interagenti che, a differenza dei legami chimici (come legame idrogeno o quelli ionici), sono sempre presenti nelle molecole nonostante agiscano solo a corto raggio e la loro forza diminuisca assai con l'aumentare della distanza.

L'equazione di Van der Waals tiene conto del volume del gas reale e delle attrazioni intermolecolari ed è data dall'equazione (1.1):

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT, \quad (1.1)$$

dove a rappresenta l'effetto dei dipoli, b l'effetto sterico, V_m il volume molare del gas e R la costante universale del gas. Tuttavia, Van der Waals ha erroneamente trattato i dipoli come entità statiche (R. Lee-Desautels, 2005).

Successivamente però, London capì la natura dinamica dei dipoli e l'effetto di dispersione, che consiste nell'interazione tra dipoli istantanei a grande distanza. Il cambiamento istantaneo del dipolo di un atomo, dovuto a elettroni orbitanti, crea un campo elettrico oscillante che polarizza gli atomi vicini. L'energia di attrazione tra due atomi, i e j , è data dall'equazione (1.2):

$$E = -\frac{\lambda_{ij}}{H^6}, \quad (1.2)$$

dove λ_{ij} rappresenta la costante di London tra due atomi o molecole e H è la distanza tra essi. Questa equazione, tuttavia, è valida solo per distanze inferiori alla lunghezza d'onda della banda elettronica principale di assorbimento del gas. Ad una distanza maggiore, i potenziali decadono più velocemente e l'energia di interazione diventa inversamente proporzionale a H^7 (Lee-Desautels).

Tornando alla forza di Van der Waals, agente sia su atomi e molecole, sia sulle particelle, questa è valida sia nel vuoto che in un ambiente liquido, sebbene il suo effetto in quest'ultimo caso sia sostanzialmente ridotto. Tuttavia la sua stima non è banale e solitamente, per

particelle rigide con superfici lisce, tale riduzione viene fronteggiata utilizzando l'approssimazione Hamaker.

1.2.2 Approssimazione di Hamaker

Hamaker nel 1937 introdusse un semplice metodo di approccio microscopico da applicare alla forza di Van der Waals. In questo modo è possibile calcolare la forza in base all'interazione tra i singoli atomi che costituiscono le particelle. L'assunzione di una semplice coppia di corpi ignora l'influenza degli atomi vicini, quali cambiano l'effettiva polarizzabilità e introducono termini di forza ulteriori. Specifichiamo che però la teoria di Hamaker non può essere prontamente estesa ai corpi interagenti in un mezzo diverso dal vuoto (J. N. Israelachvili, 2011).

L'espressione (1.3), qui sotto, rappresenta l'energia di attrazione tra due particelle:

$$E = - \frac{\iint q_1 q_2 \lambda_{12} dV_1 dV_2}{H^6}, \quad (1.3)$$

dove q_1 e q_2 rappresentano le densità atomiche i-esime (atomi per cm^3) e V_1 e V_2 i loro volumi. Questa equazione, unitamente alla seguente (Eq. 1.4), consente perciò di calcolare il Forza di Van der Waals:

$$F = \frac{\partial E}{\partial H}, \quad (1.4)$$

Hamaker ha risolto questo sistema di equazioni per corpi a geometrie regolari. Ad esempio, l'interazione che agisce tra due particelle sferiche può essere stimata usando la seguente relazione:

$$F = \frac{A x}{24 H^2}, \quad (1.5)$$

dove H è la distanza, invece A e x sono rispettivamente la costante di Hamaker e il diametro ridotto, calcolate come riportato di seguito,

$$A = \pi^2 q_1 q_2 \lambda_{12}, \quad (1.6)$$

$$x = 4 \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (1.7)$$

Va notato che le interazioni tra le particelle dipendono maggiormente dalle proprietà superficiali, piuttosto che da quelle del bulk, motivo per cui le espressioni precedenti sono state risolte assumendo superfici perfettamente lisce.

Nella Figura 1.1 sono rappresentati i valori della forza di Van der Waals per due corpi sferici identici sotto forza di gravità e riportati in funzione del diametro delle particelle. Se la forza di Van der Waals è più piccola della forza gravitazionale, l'aderenza - definita come il rapporto tra le due forze - ha un valore inferiore di un'unità e la polvere risulta essere libera di scorrere. Se invece la forza di Van der Waals è maggiore di quella gravitazionale, la polvere si comporta in modo coesivo e quindi rimanendo statica sulla superficie. Di solito, le particelle sono considerate coesive quando il loro diametro è inferiore a circa 70-100 μm ; la forza di Van der Waals supera facilmente la forza di gravità quindi tendenzialmente la polvere si agglomera anziché scorrere. Tuttavia, poiché la scorrevolezza di un sistema di particelle dipende da molti fattori, questa classificazione consente solo una valutazione qualitativa dell'aderenza.

In aggiunta, si può osservare dal grafico come la forza di Van der Waals diventi rilevante quando due particelle sono sufficientemente vicine tra loro mentre la forza, invece, si riduce con l'aumentare del diametro delle molecole.

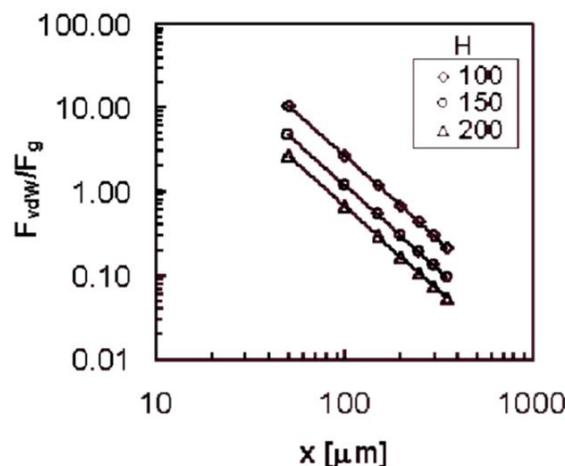


Figura 1.1 Forza di Van der Waals per due corpi sferici di uguali dimensioni, a distanza variabile H , sotto forza di gravità e in mancanza di interazione con corpi esterni (A.C. Santomaso, 2018)

L'assunzione di Hamaker di una semplice coppia di corpi ignora l'influenza degli altri atomi vicini che cambiano l'effettiva polarizzabilità e introducono termini di forza ulteriori.

Un approccio invece di tipo macroscopico da applicare alla forza di Van der Waals fu sviluppato nel 1956 da Lifshitz il quale, diversamente dalla teoria di Hamaker, considerava anche l'additività non completa di forze tra singoli atomi. Trattò i corpi come continui ignorando la loro struttura atomica, quindi le forze sono state derivate in termini di costanti dielettriche e indici di rifrazione. Tuttavia, l'unico cambiamento effettivo è il modo in cui la costante di Hamaker (A), riguardante le proprietà della polvere, viene calcolata. Maggiori dettagli riguardanti la teoria di Lifshitz a proposito della forza di Van der Waals sono riportati in letteratura (J. N. Israelachvili, 2011).

1.2.3 Forze elettrostatiche

Se due corpi con potenziali elettrici diversi entrano in contatto, vengono generate forze elettrostatiche. A causa dell'impatto o dell'attrito, le cariche possono essere trasferite ad altri corpi o accumularsi sugli stessi, in particolare se composti da materiali non conduttivi, fino a quando i due oggetti non assumono carica opposta. Questo tipo di interazione agisce su una distanza a lungo raggio, pertanto la forza elettrostatica è classificata come forza senza contatto (A. C. Santomaso, 2017).

L'espressione usata per calcolare la forza elettrostatica dipende sia dalla forma delle particelle che dalla distanza relativa. Ad esempio, nel caso di particelle sferiche di uguali dimensioni, le espressioni seguenti sono utilizzate, rispettivamente per particelle vicinissime (1.8), e lontane (1.9).

$$F_{el} = \frac{\pi\sigma_1\sigma_2}{\varepsilon} x^2, \quad (1.8)$$

$$F_{el} = \frac{1}{4\pi\varepsilon} \frac{q_1q_2}{L^2}, \quad (1.9)$$

dove σ_i è la densità di carica della particella i -esima, $\varepsilon = \varepsilon_0\varepsilon_r$ è la costante dielettrica del materiale, L è la distanza tra le particelle e x distanza tra esse.

La forza risultante che agisce tra una particella sferica e una parete, che è rappresentato come una superficie piana, può invece essere calcolata usando l'equazione (1.10).

$$F_{el} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{\epsilon_w - \epsilon}{\epsilon_w + \epsilon} \frac{q^2}{(2L)^2}, \quad (1.10)$$

Va notato che in ambienti umidi questa attrazione si riduce a zero. Il liquido, che è conduttivo, copre la superficie delle particelle, la forza di rottura dell'aria viene ridotta e la massima carica stabile diminuisce. Ciò comporta una perdita di carica, di conseguenza una scarica del materiale (N. Harnby, 2001).

In aggiunta, le forze elettrostatiche delle particelle più piccole aumentano rispetto a quelle gravitazionali. Le particelle asciutte fini infatti, se cariche, sono caratterizzate da una maggiore adesione e coesione ma con l'aumentare delle loro dimensioni, queste forze diventano meno significative.

1.2.4 Forze capillari e tensione superficiale

La tensione superficiale è la tendenza coesiva della superficie di un liquido che gli consente di resistere ad una forza esterna.

Pensiamo ad una molecola di un fluido: essa è completamente circondata da altre molecole con le quali interagisce e dalle quali si sente attratta. Tali forze di attrazione si esercitano in tutte le direzioni dello spazio, per cui infine la forza risultante è nulla. Quando invece si considera una molecola in prossimità di una superficie libera, le molecole attorno si trovano solamente al di sotto di essa o al suo stesso livello. Questa, quindi, subisce la forza attrattiva dell'aria dall'alto per controbilanciare le forze.

Una molecola a contatto con un'altra vicina, si trova in uno stato di energia inferiore rispetto a quando è sola (non in contatto). Le molecole interne hanno un maggior numero di molecole vicine che stabilizzano, mentre quelle in superficie hanno meno interazioni e quindi possiedono un'energia più alta. Ciò genera tensione superficiale con le forze capillari che possono essere generate di conseguenza.

Tale forza può avere due definizioni: una operativa e una termodinamica:

La tensione superficiale dal punto di vista operativo, è considerata come una grandezza data dal rapporto fra una forza e una lunghezza. Immaginiamo un film di sapone all'interno di un bicchiere (Figura 1.2) delimitato sul lato destro da un filo teso di lunghezza l . Se il filo viene tirato verso l'interno, la forza è pari a $2\gamma_s$.

Se invece definiamo la tensione superficiale termodinamicamente, la intendiamo come la quantità di lavoro necessaria per aumentare la superficie di una massa di liquido di una quantità dA .

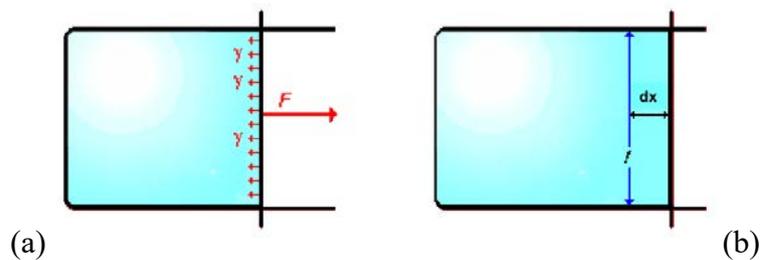


Figura 1.2 Rappresentazione grafica delle due interpretazioni di tensione superficiale, operativa (a) e termodinamica (b) (A.C. Santomaso, 2018)

$$\text{Operativa } F = 2\gamma_s l \quad \gamma_s = \frac{F}{2l}, \quad (1.11)$$

$$\text{Termodinamica } dW = 2\gamma_s dA \Rightarrow \gamma_s = \frac{1}{2} \frac{dW}{dA} \quad \text{o} \quad \gamma_s = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, P, n_j}, \quad (1.12)$$

La tensione superficiale assume quindi la dimensione della Forza per Unità di Lunghezza ($\gamma = \frac{F}{2l}$) se consideriamo la definizione operativa, o dell'Energia per Unità di Area ($\gamma = \frac{1}{2} \frac{dW}{dA}$) se ci riferiamo invece alla definizione termodinamica.

Dal momento che le molecole di confine hanno una maggiore energia, il numero di quelle ad energia più alta sulla superficie deve essere ridotto al minimo. Per riuscire a fare ciò, ad esempio nel caso di una goccia isolata senza però considerare altre forze ad essa applicate, la forma ideale corrisponde a quella sferica. La superficie risultante genera così una forza attrattiva in grado di influenzare il comportamento del solido granulare a contatto con il liquido. Questa generazione di forze attrattive che si traducono in pressioni quando agiscono su superfici, è descritta dall'equazione di Young-Laplace, riportata in seguito.

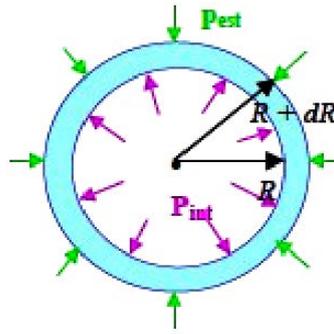


Figura 1.3 Rappresentazione di una bolla a due interfacce, di seguito l'equazione di Young-Laplace ($k=4$) (A.C. Santomaso, 2018).

$$\Delta P = k \frac{\gamma_s}{R}, \quad (1.13)$$

1.3 Meccanica dei solidi granulari

A differenza dei solidi e dei fluidi, le polveri costituiscono un materiale unico e il loro comportamento dipende da diversi fattori. Ad esempio, una polvere può comportarsi come un solido continuo se fortemente compattata, caratterizzandosi così per fratture fragili e deformazione plastica. Invece la stessa può mostrare un comportamento simile a quello del liquido se sottoposta ad intense velocità di taglio o elevati sforzi di taglio, condizioni queste di lavoro comuni nei processi di miscelazione industriale (J. P. Seville, C.Y. Wu, 2016).

Le interazioni esistenti tra le particelle influenzano le proprietà meccaniche e il comportamento del flusso granulare. La Figura 1.4 mostra la variazione dello sforzo di taglio per una polvere in regime di attrito e per un liquido newtoniano. Nel primo caso, dove solo le forze di attrito sono presenti, se la velocità di taglio è abbastanza costante, garantendone quindi un flusso continuo, lo sarà anche lo sforzo di taglio. Tuttavia, come discusso successivamente nel paragrafo 1.3.4 la polvere non segue lo stesso comportamento oltre il regime d'attrito. Nel secondo caso invece, per i liquidi newtoniani esiste una relazione lineare tra lo sforzo di taglio e la velocità di taglio, definita viscosità del liquido.

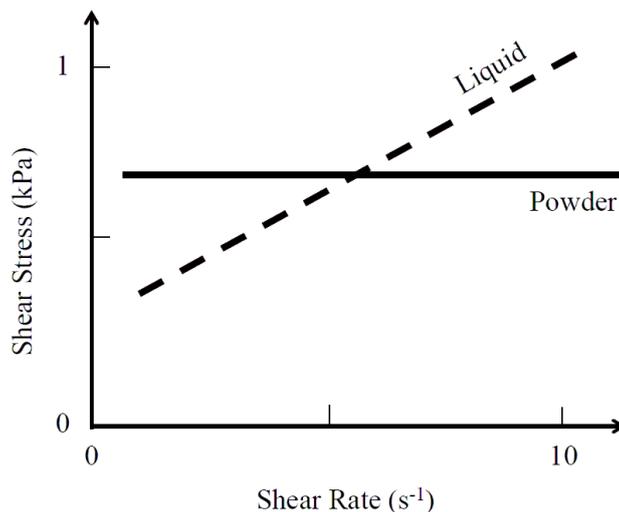


Figura 1.4 Sforzo di taglio rispetto alla velocità di taglio. Confronto tra polveri e liquidi (J. P. Seville, C.Y. Wu, 2016).

Altra differenza rilevante tra liquidi e polveri è mostrata nella Figura 1.5: nel caso di queste ultime, lo sforzo di taglio è influenzato dallo sforzo normale e quindi la compattazione iniziale della polvere influenza il comportamento del flusso (tuttavia la loro relazione non è sempre lineare come rappresentato in questo caso). Per un liquido invece, lo sforzo di taglio è indipendente dalla pressione applicata, motivo per cui la viscosità del liquido rimane costante.

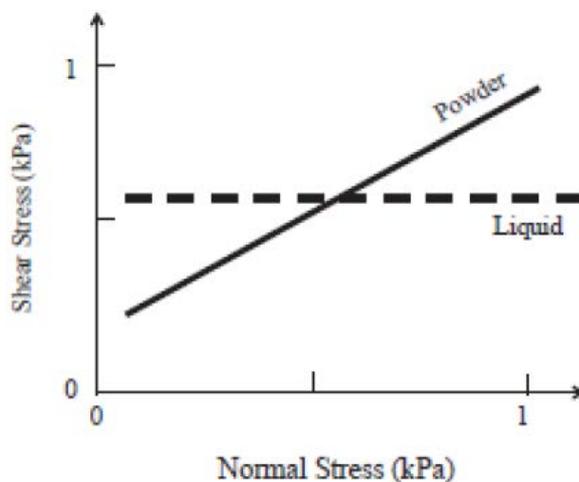


Figura 1.5 Sforzo di taglio rispetto allo sforzo normale. Confronto tra polveri e liquidi (J. P. Seville, C.Y. Wu, 2016).

Si è visto che le polveri, che sono insiemi di particelle con proprietà diverse, sono uniche per la forma e il materiale e possono comportarsi diversamente a seconda degli sforzi a cui sono sottoposte.

1.3.1 Meccanismi di deformazione

Conoscere le proprietà meccaniche di un materiale granulare è importante, ad esempio, per il dosaggio del solido in previsione del processo. In linea di principio esistono quattro meccanismi di deformazione essenziali che svolgono un ruolo importante nel trattamento e nella compattazione della polvere. Infatti i materiali granulari, se sottoposti a carico, possono avere le seguenti risposte: deformazione elastica, deformazione plastica, proprietà viscoelastiche e rottura (duttile o fragile) (G. E. Amidon et al., 2017).

La deformazione elastica è completamente reversibile e caratterizza lo stadio iniziale di deformazione. La relazione tra lo sforzo applicato (σ) e lo sforzo (ε), è rappresentato dalla legge di Hooke (Eq. 1.14):

$$\sigma = E * \varepsilon , \quad (1.14)$$

dove E è il modulo di Young, chiamato anche modulo elastico ed ε , lo sforzo, può essere calcolato come: $\varepsilon = (l - l_0) / l_0$. La reversibilità di questa prima risposta può essere dimostrata per piccole deformazioni considerando tuttavia che, tra le molecole, cambia solo lo spazio senza rottura di forze interparticellari tra atomi e molecole. Si noti che per un letto di polvere il comportamento puramente elastico è quasi sempre trascurabile e non osservabile.

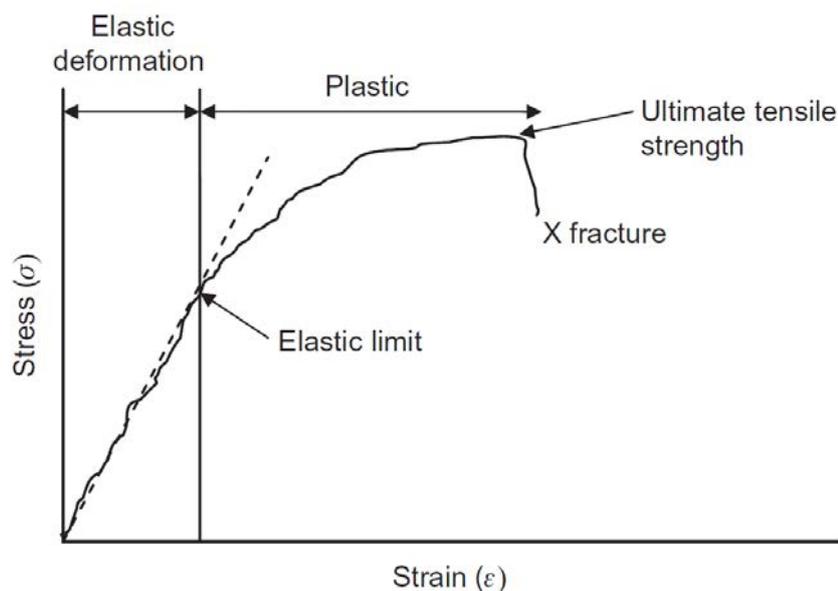


Figura 1.6 Curva di deformazione da sforzo (G. E. Amidon et al., 2017).

Superato il limite elastico, avviene la deformazione plastica. Questa volta la deformazione risultante è permanente, irreversibile e - come mostra la Figura 1.6 - la curva della sollecitazione non è lineare. In questo caso non esiste un modello preciso per la previsione della deformazione plastica, poiché tali modelli potrebbero variare in modo significativo a seconda dei materiali utilizzati. Le proprietà plastiche di un materiale possono essere determinate tramite test di indentazione, ad esempio quello strumentale. Infatti, con i test di indentazione è possibile valutare la durezza, definita come la resistenza della polvere a deformazione plastica o permanente.

Oltre alla deformazione plastica, quando la polvere inizia a fluire, avviene una rottura del materiale, nota come rottura di attrito. Per descrivere le proprietà del movimento della polvere, è di solito usato il metodo di Coulomb e Mohr (§1.3.2), descritto in seguito.

Un'altra proprietà meccanica del materiale è la viscoelasticità, la quale riflette la natura tempo-dipendente della deformazione. Questa di solito si presenta quando le particelle o le molecole richiedono del tempo per riorganizzarsi dopo degli sforzi. Un tipico esempio di tempo-dipendenza è il rilassamento di un materiale granulare in seguito ad uno sforzo.

1.3.2 Yield loci e legge di Coulomb

Al fine di valutare le proprietà di flusso delle polveri coesive quando sono umide, è importante conoscere le condizioni di attrito sia dell'interno, sia dell'interfaccia con pareti del contenitore (vedi Figura 1.7). Per far fluire una polvere, le connessioni interne temporanee tra le particelle e tra queste e le pareti, devono effettivamente rompersi in modo che il relativo spostamento possa avere luogo. Questa condizione di rottura, che in genere è nota come rottura di attrito, può essere analizzata con lo shear test (§1.4.4), che è progettato per applicare sollecitazioni a un campione in modo che si verifichi un cedimento durante lo scorrimento su un piano parallelo alle forze applicate.

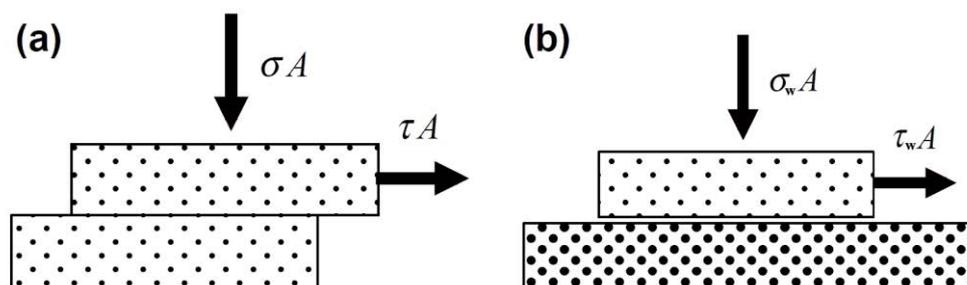


Figura 1.7 *Illustrazione schematica di cedimento interno al materiale (a) e tra parete e materiale (b), (J. P. Seville, C.Y. Wu, 2016).*

Matematicamente lo Yield Locus può essere descritto tramite più equazioni sperimentali, come quella di Warren-Spring riportata in seguito (1.15):

$$\left(\frac{\tau}{C}\right)^n = \frac{\sigma+T}{T}, \quad (1.15)$$

dove τ è la tensione di taglio osservata, σ rappresenta la tensione normale di consolidamento, n è definita come l'indice di curvatura adimensionale (con valori compresi tra 1 e 2), C è la coesione allo sforzo di taglio e T la resistenza alla trazione della polvere compattata (M. Peleg et al., 2010).

Più spesso però viene utilizzata l'equazione di Coulomb, che lega linearmente i punti gli sforzi normali e quelli di taglio. La sua espressione è la seguente (1.16).

$$\tau = \mu\sigma + C \quad (1.16)$$

L'equazione di Coulomb è considerata un caso speciale dell'equazione precedente (1.15), ottenuta assumendo $n = 1$ e introducendo il coefficiente di attrito μ , definito come tangente dell'angolo δ . Entrambe le equazioni precedenti rappresentano la rottura dell'attrito interno, analogamente l'equazione di seguito (1.17) descrive la condizione che dev'essere soddisfatta per l'inizializzazione della rottura prossima alla parete. In questo caso μ_w è il coefficiente di attrito alla parete e C_w l'adesione alla parete per lo sforzo di taglio.

$$\tau = \mu_w\sigma + C_w \quad (1.17)$$

Va notato che tutte le equazioni viste sopra si riferiscono all'attrito statico, ovvero a quell'attrito che dovrebbe essere superato per iniziare il movimento relativo particella-particella o particella-parete. Tuttavia, la forza necessaria per mantenere in continuità lo scorrimento (attrito dinamico) è generalmente inferiore (J. P. Seville, C.Y. Wu, 2016).

Nella Figura 1.8 è possibile vedere una rappresentazione schematica di una curva Yield Loci generata dall'applicazione dell'equazione di Warren-Spring (1.15). La Figura 1.9 mostra invece la curva Yield Loci descritta da quella di Coulomb (1.16).

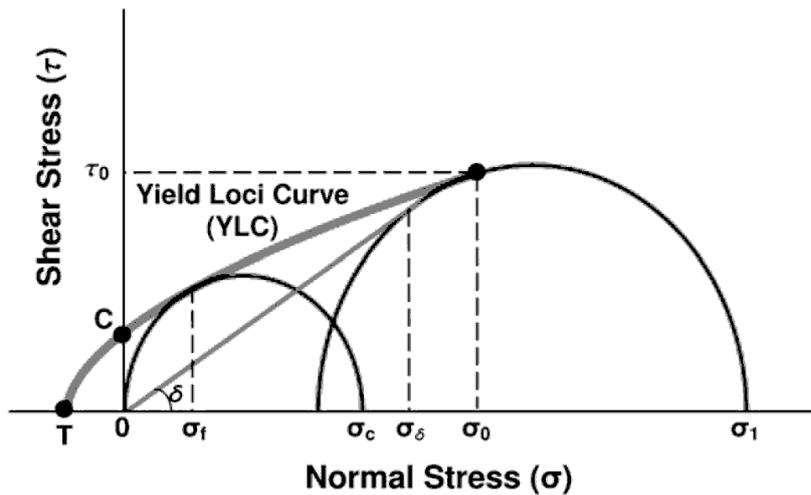


Figura 1.8 Un esempio di YLC descritto dall'equazione di Warren-Spring (M. Peleg et al., 2010).

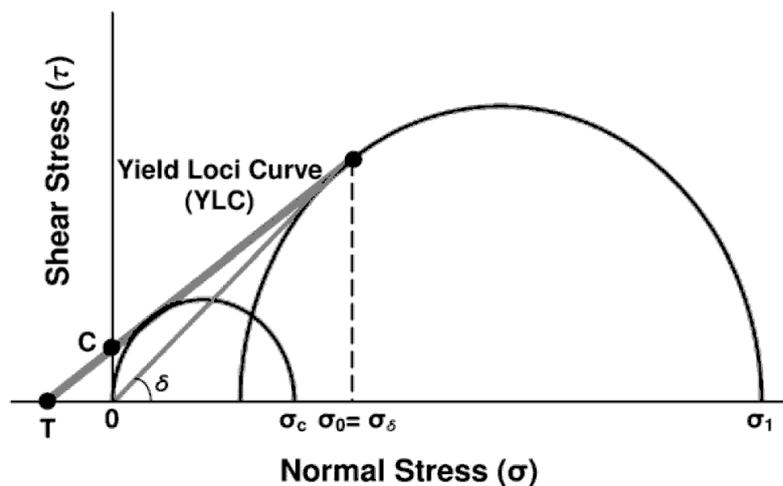


Figura 1.9 Un esempio di YLC descritto dall'equazione di Coulomb (M. Peleg et al., 2010).

1.3.3 Cerchi di Mohr

Come precedentemente discusso, al fine di costruire lo Yield Locus, che rappresenta la resa di una polvere sotto una determinata tensione normale, il cosiddetto cedimento d'attrito a taglio deve essere determinato sperimentalmente per valori decrescenti di tensioni normali. I punti così ottenuti sono solitamente collegati da una linea retta grazie all'Equazione di Coulomb. Costruendo i due semicerchi di Mohr tangenti al Yield Locus, uno che passa attraverso l'origine (0,0) e l'altro che attraversa le condizioni di pre-consolidamento, lo sforzo non confinato σ_c e lo sforzo maggiore da consolidamento σ_1 di una polvere coesiva possono essere rilevati (come riportato nella Figura 1.10). Il primo è dato dall'intersezione

più grande tra i cerchi di Mohr più piccoli con l'asse $\tau = 0$. Il cerchio più grande interseca invece l'asse in σ_1 e σ_2 , che sono rispettivamente lo sforzo principale maggiore e minore di consolidamento.

Osservando il punto di snervamento e la costruzione dei cerchi di Mohr, è possibile estrarne vari parametri importanti da cui ottenere le proprietà dei materiali indagati. Questi parametri sono rappresentati graficamente in Figura 1.10:

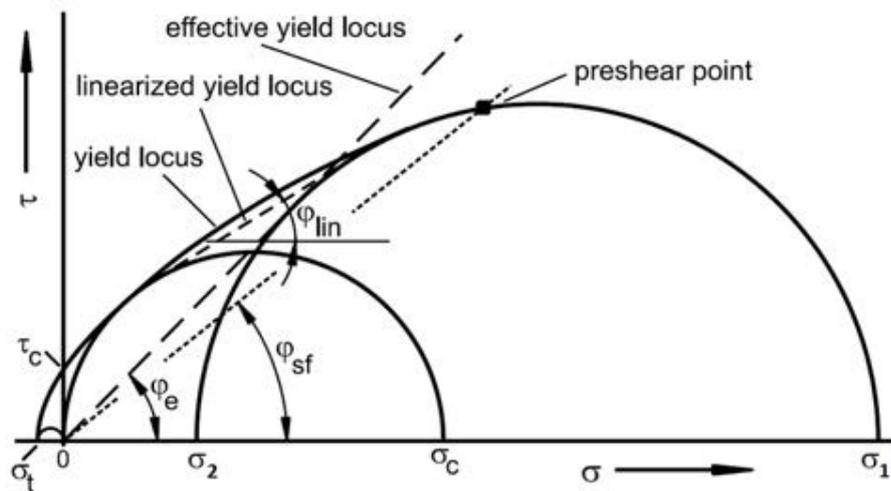


Figura 1.10 Rappresentazione grafica dei parametri derivabili dal Yield Locus e dei cerchi di Mohr (Schulze D., 2007).

Il rapporto tra lo sforzo principale maggiore (σ_1) e la resistenza al cedimento non confinata (σ_c), definita in un determinato carico normale, rappresenta il Coefficiente della funzione di flusso (ff), o fattore di flusso (Eq. 1.18).

$$ff = \frac{\sigma_1}{\sigma_c}. \quad (1.18)$$

La scala di misurabilità pubblicata da Jenike (Figura 1.11) rappresenta un metodo utile e comune per caratterizzare la scorrevolezza della polvere.

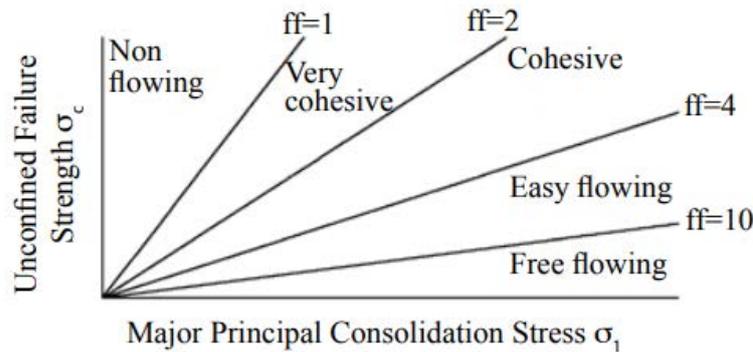


Figura 1.11 *Classificazione di Jenike della scorrevolezza delle polveri (Brookfield powder flow tester).*

Poiché non ci si aspetta che il flow factor (ff) sia costante per un determinato campione, dal momento che in genere dipende dallo sforzo applicato o dalla frazione di impaccamento, questo parametro dev'essere valutato per diversi carichi normali. La curva della funzione di flusso consente di valutare le prestazioni del flusso di una polvere in diverse condizioni e si ottiene tracciando i risultati di flow factor (ff) ottenuti dallo Yield Locus su diversi valori di pre-consolidamento.

1.3.4 Campi di flusso

Il comportamento delle polveri a flusso lento è diverso da quello di liquidi perché le prime non sono soggette a viscosità e mostrano una forte interazione tra le particelle sotto attrito (G.I. Tardos et al., 2003). Tuttavia, il comportamento reologico della polvere cambia per elevate velocità di deformazione: è pertanto possibile identificare diversi regimi di flusso servendosi della classificazione che si basa sulla velocità di taglio adimensionale γ^* , o su quella che considera il numero inerziale I .

La prima viene proposta da Tardos G. I. et al. (2003) e la velocità di taglio adimensionale (γ^*) è definita dalla seguente equazione,

$$\gamma^* = \gamma \sqrt{\frac{d_p}{g}}, \quad (1.19)$$

dove d_p è il diametro medio delle particelle, g la forza gravitazionale e γ velocità di scorrimento tangenziale. Quest'ultimo valore, specifico per l'indentazione, è dato dall'Equazione 1.20, dove R_i e v_i corrispondono rispettivamente alla velocità d'impatto e al raggio del penetratore.

$$\gamma = \frac{v_i}{R_i} . \quad (1.20)$$

Secondo questa classificazione, ad una velocità di scorrimento tangenziale pari a zero, la polvere è in condizioni statiche. Questa inizia a deformarsi solo nel punto definito dalla condizione di cedimento. Quindi, per una gamma ristretta di tagli tra la condizione statica e il seguente regime, il flusso di polvere esibisce un comportamento di slittamento a tratti: il materiale scorre e si ferma ripetutamente.

A basse velocità di taglio adimensionale ($\gamma^* < 0,15$) si ha il regime di flusso "quasi-statico", dove il comportamento è dominato da frizioni interne e lo sforzo di taglio è indipendente dalla portata. In questo regime, chiamato anche "regime lento e di attrito", il carattere di flusso è considerato ininterrotto e la sezione di taglio è continua. L'insieme di equazioni differenziali derivate da Schaeffer (D.G. Schaeffer, 1987) descrive completamente questa condizione di flusso.

Per contro, con valori molto alti di velocità di scorrimento tangenziale adimensionale ($\gamma^* > 3$), le polveri si trovano nella condizione di "regime di flusso granulare rapido" (o "regime di flusso dinamico"), dove le forze di attrito tra le particelle diventano trascurabili e il comportamento è dominato da collisioni rapide e di breve durata. Tra il flusso "lento" e quello "rapido", vi è il regime intermedio in cui devono essere considerate entrambe le tipologie di interazioni collisionali e di attrito tra le particelle. Tuttavia, i confini tra ciascun regime sono incerti e non ben definiti a causa della dipendenza di questi dalla coesione interparticellare (G. I. Tardos et al., 2003). È riportato di seguito uno schema rappresentativo dei regimi di flusso in funzione della velocità di deformazione adimensionale (Figura 1.12).

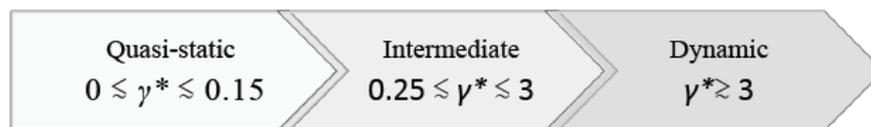


Figura 1.12 *Classificazione dei regimi di flusso delle polveri secondo Tardos.*

Se nel regime di flusso quasi-statico, lo sforzo di taglio non dipende dalla velocità di deformazione $\tau \neq f(\gamma)$, in quello dinamico è una funzione del quadrato del tasso di deformazione $\tau = \gamma^2$. Invece, per valori intermedi, la dipendenza dalla velocità di deformazione ha un indice di potenza inferiore a 2 ($\tau = \gamma^n, n < 2$).

Passiamo ora alla seconda classificazione, basata sui numeri inerziali. I viene calcolato come indicato dall'Eq. (1.21), dove γ è la velocità di deformazione, ρ la densità delle particelle e σ_H lo sforzo idrostatico.

$$I = \gamma d_p \sqrt{\frac{\rho}{\sigma_H}}, \quad (1.21)$$

In questo caso, un regime di flusso denso (quasi-statico) è caratterizzato da numeri inerziali intermedi compresi tra $10^{-3} < I \leq 10^{-1}$; mentre quando il valore risulta $I > 10^{-1}$ il regime viene considerato a flusso dinamico.

Osserviamo come i valori numerici dei confini tra regimi, definiti con la prima classificazione piuttosto che con la seconda, differiscano significativamente.

1.4 Flusso in polvere e tecniche di misurazione

In questa sezione verranno brevemente descritte alcune delle tecniche utilizzate per la valutazione della scorrevolezza della polvere, anche definita come la capacità di una polvere o di un materiale granulare di fluire dopo essere state sottoposte ad una specifica serie di condizioni. Questo tipo di valutazione è di grande importanza per l'ottimizzazione delle operazioni nei processi industriali e per una progettazione affidabile della strumentazione: in particolare per la scelta di attrezzature per lo stoccaggio, del trasporto o, in generale, della movimentazione di materiali granulari.

La scorrevolezza non può tuttavia essere meramente definita come un unico valore indipendente di un determinato materiale, bensì risulta dalla combinazione di proprietà fisiche, condizioni di processo e fattori ambientali. Ad esempio, le prestazioni della polvere sono strettamente collegate all'area della superficie per unità di massa: più grandi sono le particelle, più piccola è la loro superficie per unità di massa; è noto infatti come quelle maggiori fluiscono meglio rispetto a quelle microscopiche e irregolari. Inoltre, se il diametro delle particelle è sufficientemente esteso permettendo quindi alla forza di gravità di superare il livello d'interazione interparticellare, queste fluiscono liberamente. Pertanto, particelle caratterizzate dalla medesima dimensione e forma potrebbero comportarsi diversamente se differiscono per morfologia superficiale per proprietà meccaniche. Infine, precisiamo che la scorrevolezza è influenzata anche dalle condizioni esterne e dalla storia degli sforzi applicati al campione.

Sebbene la caratterizzazione del flusso di polvere rappresenti un compito complesso, l'utilizzo diffuso di materiale granulare ha generato una grande varietà di tecniche per la misurazione della scorrevolezza, che possono essere suddivise in metodi qualitativi e quantitativi. I primi sono più economici e veloci, ma il comportamento del flusso viene valutato indirettamente, semplicemente osservando le proprietà della scorrevolezza. Di conseguenza possono essere applicati solo con materiali non consolidati. Viceversa, i metodi quantitativi consentono di valutare direttamente il materiale durante i movimenti, tenendo conto della forza di caricamento iniziale applicata. Un singolo test tuttavia non può caratterizzare adeguatamente le prestazioni di una polvere in tutte le sue condizioni.

Alcuni dei metodi illustrati dalla “European Pharmacopoeia”, il manuale di riferimento che fornisce gli standard per l'industria farmaceutica europea, vengono brevemente riportati in seguito: tra i metodi qualitativi per la misurazione della fluidità troviamo l'angolo di riposo, l'indice di comprimibilità o il rapporto Hausner e la portata del flusso attraverso un orifizio, ma daremo poi particolare rilevanza alla tecnica d'indentazione, in quanto metodo utilizzato per questo progetto di Tesi; mentre tra quelli quantitativi consideriamo la cella di shear.

1.4.1 Angolo di riposo

L'angolo di riposo è una tecnica tra le più comuni utilizzate per caratterizzare le proprietà di flusso dei solidi. È definito come l'angolo formato da una pila di forma conica in seguito allo sversamento su di un piano. Nonostante l'angolo di riposo non consista in una caratteristica intrinseca del materiale, è un buon indicatore dell'attrito interparticellare o “resistenza movimento” delle particelle.

Per osservarlo (Figura 1.13) è necessario predisporre un piatto circolare sopra un sostegno per poi versarvi sopra il materiale attraverso un imbuto, fino a che la pila conica non raggiungerà l'altezza massima nonostante le successive aggiunte. L'angolo di riposo può essere determinato eseguendo sui parametri della pila di polvere la seguente relazione geometrica (1.22):

$$\alpha_r = \tan^{-1} \left(\frac{2h}{D_a - d} \right), \quad (1.22)$$

dove D_a rappresenta il diametro della base conica di materiale, mentre d è il diametro dell'imboccatura dell'imbuto. Specifichiamo anche che solitamente, per avere un risultato oggettivo, l'altezza da cui cade la polvere è mantenuta costante ed il raggio del piatto circolare è noto.

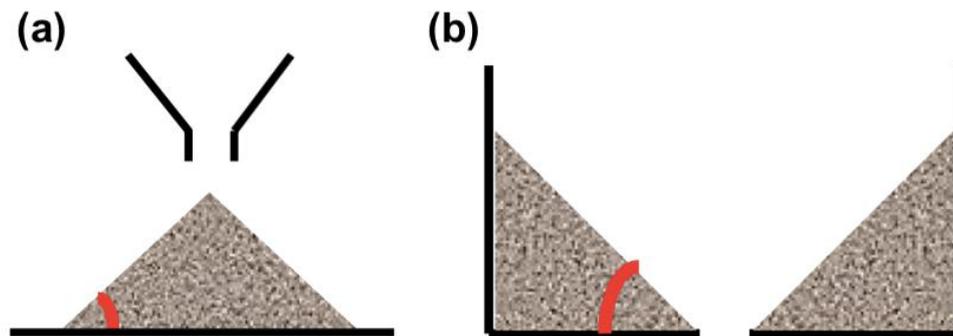


Figura 1.13 *Angolo di riposo versato (a), Angolo di riposo drenato (b)*
(J. P. Seville, C.Y. Wu, 2016).

Questo metodo di misurazione è assai veloce, facilmente ripetibile e semplice da eseguire. Nonostante ciò, la riproducibilità diventa più difficile con materiali coesivi, poiché si rilevano angoli di riposo da pile maggiormente ripide ed irregolari a causa dell'aumento di attrito e delle interazioni interparticellari. Altra problematica sorge dalla grande quantità di materiale richiesto per l'esecuzione dei test, questione non banale soprattutto quando si ha a che fare con l'API, dal momento che la mole di materiale utilizzata è una condizione rilevante per conferire robustezza e quindi validità al test. Il valore ottenuto dai test è da considerarsi ottimale quando l'angolo non supera i 50 gradi, poiché materiali granulari troppo poco scorrevoli e molto coesivi possono causare difficoltà nei processi di produzione.

La scala di scorrevolezza generalmente utilizzata per valutare l'angolo di riposo è stata proposta da Carr nel 1965.

1.4.2 Indice di compressibilità e rapporto Hausner

Tra gli indicatori proposti in letteratura per definire la scorrevolezza vi sono l'indice di compressibilità e il rapporto matematico di Hausner. Sono entrambi semplici e veloci e quindi popolari nei laboratori di polveri; tuttavia, a causa del loro ampio range di incertezza, non possono essere usati univocamente per valutare le prestazioni di una polvere.

L'indice di compressibilità misura come la densità cambia con l'applicazione di tensioni normali e quindi, più esplicitamente, quantifica il modo in cui una polvere tende a consolidarsi. Il rapporto Hausner invece è utile per determinare la coesione di un solido sfuso. Sono due metodi qualitativi equivalenti, in quanto sono calcolati utilizzando le stesse variabili. La procedura richiede semplicemente la misurazione della densità tappata ρ_t , e di quella di "bulk" ρ_b . È chiaro che, al fine di ottenere risultati che siano coerenti e

riproducibili, il materiale dovrebbe venir compresso fino a quando non vi è un ulteriore cambiamento di volume. La Farmacopea Europea raccomanda l'uso di un volume di forma cilindrica da 250 ml, l'uso di 100 g di materiale per ogni test e almeno tre ripetizioni.

Sebbene la densità sia comunemente definita come il rapporto tra massa e volume, la sua determinazione non è così scontata quando si tratta di materiali granulari. Questo perché una medesima quantità di polvere può occupare volumi diversi in base al suo stato di impaccamento e alla quantità di aria rimanente nel letto. Infatti, la densità cambia dopo un carico normale, che è a sua volta influenzato da molti fattori quali la dimensione delle particelle, la forma, la coesione e la rugosità superficiale. Motivo questo per cui sono state introdotte diverse definizioni di densità per i vari solidi in “bulk”: alcuni dei più usati sono la densità solida ρ_s , quella di “bulk” ρ_b e la densità battuta “tapped” ρ_t . La prima, anche chiamata densità vera o assoluta, è calcolata escludendo sia i vuoti tra le particelle che quelli nelle particelle stesse, quindi non dipende dallo stato di impaccamento della polvere. La densità di “bulk” ρ_b , che viene calcolata considerando il volume totale occupato considerando invece tutti i vuoti inter-particellari, dipende da come la polvere viene maneggiata e depositata; è tuttavia un valore sempre minore rispetto alla reale densità del materiale. Infine, la densità ρ_t viene calcolata analogamente a quella apparente, ma considerando il volume occupato dopo aver compattato il campione (J. P. Seville, C.Y. Wu, 2016).

La differenza tra le densità prima e dopo il “tapping” fornisce un parametro utile per valutare la scorrevolezza della polvere e lo stato di impaccamento. Per materiali che minimizzano facilmente gli spazi vuoti una volta vengono versati, questo cambiamento è trascurabile; mentre nel caso di polveri più coesive, la differenza è più marcata.

Le equazioni utilizzate per calcolare l'indice di compressibilità e il rapporto Hausner consentono di classificare approssimativamente la polvere e sono rispettivamente (1.23) e (1.24).

$$CI[\%] = 100 \frac{\rho_t - \rho_b}{\rho_t} = 100 \frac{V_o - V_f}{V_o}, \quad (1.23)$$

$$HR[-] = \frac{\rho_t}{\rho_b} = \frac{V_o}{V_f}. \quad (1.24)$$

Se densità battute e sfuse non sono eccessivamente diverse tra loro, il materiale può muoversi liberamente; nel caso di polveri molto coesive invece vi è un importante cambiamento di volume dopo essere state compresse, poiché lo sforzo applicato determina una riduzione del vuoto tra le particelle che si dispongono in un modo più ordinato e compatto.

Nella Tabella 1 sono riportate la relazione empirica che correla entrambi gli indici con le rispettive caratteristiche di mobilità della polvere e la scala di scorrevolezza per l'angolo di riposo (§1.4.1), al fine di poter mettere a confronto i diversi metodi.

Tabella 1.1 *Scala di fluidità per l'angolo di riposo, indice di compressibilità e rapporto di Hausner.*

Comportamento	α_r [°]	CI [%]	HR [-]
Eccellente	25-30	1-10	1.00-1.11
Buono	31-35	11-15	1.12-1.18
Giusto	36-40	16-20	1.19-1.25
Accettabile	41-45	21-25	1.26-1.34
Povero	46-55	26-31	1.35-1.45
Molto povero	56-65	32-37	1.46-1.59
Molto molto povero	> 66	> 38	> 1.60

Nonostante la facilità e la velocità di esecuzione dei due metodi, sia l'indice di compressibilità che il rapporto Hausner presentano tuttavia alcuni problemi. Ad esempio, in seguito a un riempimento diverso o a una differente dinamica di compattazione si possono ottenere risultati non coincidenti, ma questi sono fattori che dipendono ampiamente dallo specifico operatore che svolge il test. Motivo per cui non dovrebbero essere utilizzati quando è richiesto un accurato studio delle proprietà della polvere.

1.4.3 Portata attraverso un orifizio

L'attraversamento della polvere per un orifizio rappresenta un altro metodo qualitativo per la valutazione del comportamento del flusso.

Nello specifico, si va ad osservare la quantità di materiale che scorre in un determinato lasso di tempo attraverso un orifizio. Solitamente l'orifizio si trova sulla superficie piatta del fondo di un contenitore cilindrico, ma in alcuni casi lo vediamo anche in un silos. La portata può essere determinata sia in massa che in base volumetrica: sebbene la prima sia più facile da rilevare, la portata volumetrica è di norma preferita, poiché il riempimento è volumetrico. La procedura è comunque assai semplice da eseguire e in letteratura ne sono riportate diverse

metodiche. Questa variabilità è dovuta alle possibili dimensioni differenti dell'intera apparecchiatura: dell'orifizio, del contenitore, delle particelle ed anche l'altezza del letto di polvere. In particolare, per risultati affidabili, si raccomanda l'uso di un contenitore la cui base abbia un diametro almeno doppio rispetto a quello dell'apertura, che a sua volta non dovrebbe essere minore di sei volte oltre il diametro delle particelle più grandi. Per quanto concerne invece l'altezza del letto di polvere, questa non dev'essere inferiore al doppio del diametro del contenitore: con valori troppo piccoli, la portata della polvere aumenta con lo svuotamento del contenitore ed i risultati potrebbero non essere più rappresentativi.

Il vantaggio del metodo è che consente di implementare sia misurazioni singole che continue. Un monitoraggio continuo del flusso consente di osservare, semplicemente grazie ad una bilancia elettronica a rilevazione continua, se il materiale ha un flusso continuo o pulsante. Tuttavia è richiesta, anche in questa metodica, una quantità di materiale non indifferente che potrebbe creare un problema per polveri molto costose o di difficile preparazione, quali farmaci sperimentali. Altro svantaggio, è che i materiali che si comportano in modo coeso tendono a formare degli archi evitando lo scorrimento continuo ed inoltre, non esiste una scala o una relazione empirica tra la portata e le proprietà del flusso di polvere: ciò significa che non è possibile una comparazione con gli altri sopraccitati indicatori del flusso.

1.4.4 Cella di shear

Risultati più attendibili circa il flusso della polvere possono essere ottenuti tramite la cella di shear. Questo perché, diversamente dalle tecniche discusse sopra, la cella di shear è un metodo quantitativo: esso consente infatti di valutare direttamente il comportamento del materiale durante il movimento tenendo conto dello sforzo iniziale applicato. Inoltre, la macchina consente di valutare l'influenza del tempo sulla scorrevolezza della polvere, fattore dovuto a un aumento della coesione tra particelle.

Sebbene ci siano molte varianti della cella di shear, descritte dettagliatamente in letteratura, le più importanti sono i test di taglio di Jenike e anulare. Il primo è un test di taglio traslazionale, che tuttavia è usato raramente oggi, perché richiede tempistiche lunghe per essere eseguito, una grande quantità di materiale, l'utilizzo di polvere nuova per ogni sforzo applicato e inoltre i risultati variano a seconda dell'operatore. In Figura 1.14 è rappresentato schematicamente questo metodo: dopo aver caricato il coperchio con una forza normale F , l'anello superiore viene spostato orizzontalmente tenendo fisso quello inferiore, dando così

luogo ad una deformazione del solido. Dividendo la forza normale e di taglio per l'area della sezione trasversale A , è possibile determinare lo sforzo normale e quello di taglio (D. Schulze, 2006).

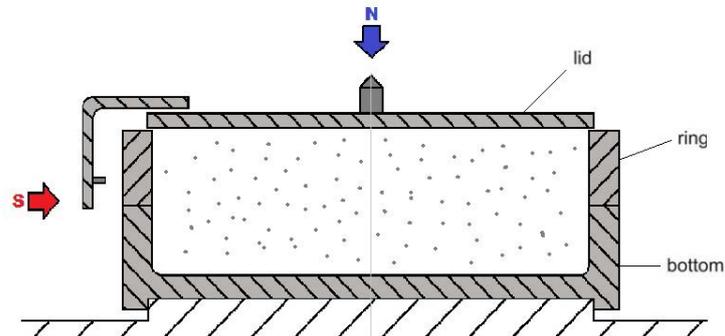


Figura 1.14 *Test di taglio di Jenike.*

Il tester su cella anulare (vedi Figura 1.15) è invece il più diffuso. È un tester per taglio ad anello (rotazionale) introdotto negli Anni '30, vantaggioso principalmente per la piccola quantità di materiale richiesto rispetto ad altri tipi di test. In questo caso, dopo l'applicazione dello sforzo di taglio, il coperchio e l'anello che sono entrambi anulari, ruotano creando una deformazione di taglio all'interno del bulk solido (D. Schulze, 2006).

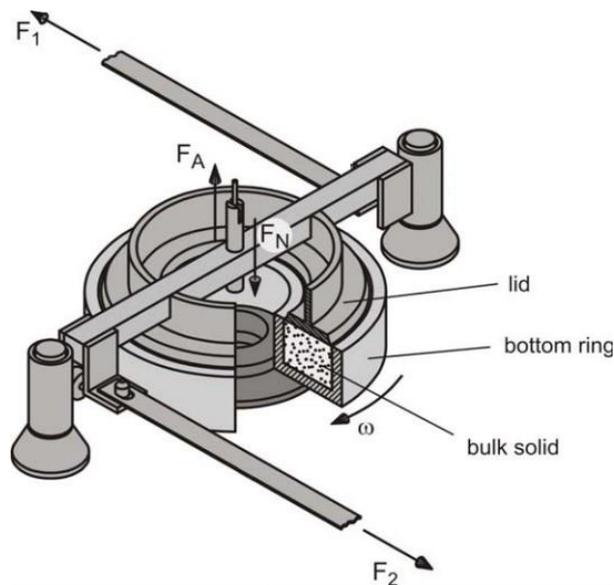


Figura 1.15 *Test di taglio ad anello di Schulze (D. Schulze, 2008)..*

A differenza dei tester di taglio traslazionali, quelli rotazionali richiedono minor tempo e consentono risultati riproducibili ed inoltre, poiché si può mantenere uno stato di scorrimento

indefinito, tutti i punti di taglio possono essere ottenuti con un singolo campione; tuttavia, a causa della loro geometria, il letto di polvere non può essere tagliato uniformemente. Per contro, il tester anulare è vantaggioso rispetto a quello rotazionale se consideriamo il range tra la minima e la massima distanza radiale, che è inferiore e comporta quindi una minor variabilità nella velocità di taglio che attraversa il letto di polvere.

I motivi principali per cui le celle di shear vengono ampiamente utilizzate per la caratterizzazione del flusso di polvere sono l'affidabilità dei risultati, l'alto grado di controllo sperimentale e la possibilità di inferire una grande quantità di ulteriori informazioni. Con un unico test infatti, è possibile ottenere una vasta gamma di parametri come il fattore di flusso, l'attrito della parete e quello interno, la coesione e la resistenza al taglio

Tuttavia, le celle di shear comportano anche alcune restrizioni operative del metodo: la quantità di materiale necessario per eseguire il test è di norma tra i 200g e i 300g, che possono risultare troppi per prodotti sperimentali molto costosi come quelli richiesti ad esempio nelle analisi farmaceutiche; è necessario impiegare diverso tempo, in particolare rispetto agli altri metodi qualitativi descritti sopra.

Ancora, i tester di taglio possono caratterizzare il materiale solo in stati di consolidamento che coprono un intervallo di 10-100 kN / m² (A. C. Santomaso, 2018), quindi non possono essere utilizzati per stimare il comportamento della polvere a basse concentrazioni. Non potendo inoltre stimare il comportamento del flusso di polvere in condizioni dinamiche, non può essere usato per descrivere operazioni come la miscelazione. Infine, considerata la vastità di configurazioni delle celle di shear per i vari test, è sempre richiesta una descrizione completa e dettagliata del sistema e della metodologia utilizzata.

Nonostante questa varietà di metodi, generalmente la procedura preferibilmente eseguita è la seguente: dopo che l'operatore ha riempito in modo omogeneo il contenitore, la polvere viene inizialmente pre-consolidata ad un dato sforzo normale desiderato. Ciò significa che il campione viene sottoposto ad un carico normale costante fino a che il valore dello sforzo di taglio non raggiunge un plateau, ovvero una situazione di stato stazionario dove densità e velocità di taglio rimangono costanti. Successivamente, viene applicato un carico normale inferiore a quello iniziale di pre-consolidamento e la polvere viene nuovamente sottoposta a taglio fino al massimo sforzo di taglio, rappresentativo della resistenza del campione in quelle condizioni. La procedura appena descritta si ripete più volte per valori di carico normale decrescenti, di solito compresi tra il 20% e l'80% del valore iniziale di pre-consolidamento, al fine di ottenere più punti di rottura. Questi passaggi sono rappresentati

graficamente in Figura 1.15a, dove la resistenza al taglio è riportata in funzione del tempo. Quindi si eseguono ripetute misurazioni ottenendo così le forze di cedimento per diversi carichi normali (Figura 15-b). Yield Locus mostra come questi punti si interpolando (§1.3.2).

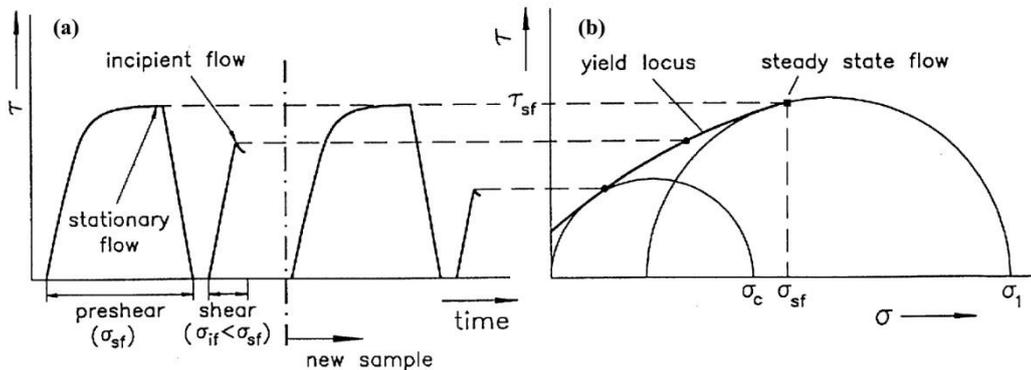


Figura 1.16 Esempio di procedura per la cella di shear di Jenike. I punti di rottura, riportati su un diagramma sforzo di taglio-sforzo normale (a), che consente la costruzione del Locus Yield (b) (J. Schwedes, 1999).

I due cerchi Mohr tangenti allo sforzo di snervamento consentono di determinare lo sforzo di snervamento non confinato σ_c , e lo sforzo principale maggiore σ_1 del materiale investigato, fissando il valore di pre-consolidamento desiderato. La procedura deve essere ripetuta più volte per diversi valori di carico normale iniziali, per ottenere più coppie $\sigma_c - \sigma_1$, e quindi ricavarne una completa funzione del flusso (σ_c vs. σ_1).

1.4.5 Indentazione strumentale

L'indentazione strumentata è una tecnica nata utilizzata tradizionalmente per la misurazione della durezza dei materiali, quali ad esempio metalli, solo successivamente si è cominciato ad utilizzarla per studiare i materiali granulari, andando a rilevare i dati di posizione e forza in continuo.

È importante sottolineare inoltre che per la caratterizzazione dei materiali, questa pratica costituisce un'ottima soluzione in termini di rapidità di esecuzione e di economia dei costi delle prove, fattori questi che di norma scoraggiano l'adozione delle prove meccaniche tradizionali. L'indentazione strumentata richiede infatti solo piccole porzioni di materiale, risulta essere una prova non distruttiva, non richiede particolari provini da laboratorio e può essere effettuata direttamente "in situ".

Le fasi principali in cui possiamo dividere una prova di indentazione strumentata sono:

1. fase di avvicinamento
2. fase di contatto tra penetratore e materiale

3. fase di carico in cui entro un determinato tempo il dispositivo di forza raggiunge il valore massimo e di conseguenza si raggiunge la massima penetrazione nel materiale
4. fase di mantenimento (anche detta di relax) in cui, sempre all'interno di un prefissato intervallo di tempo, si mantiene il carico di forza al valore massimo
5. fase di scarico in cui il sistema diminuisce il carico di penetrazione sino a tornare ai valori nulli di forza e di penetrazione

La dinamica di penetrazione è modellata solitamente utilizzando le leggi macroscopiche della forza di resistenza esercitate sul cilindro, che la descrivono come una combinazione tra forze idrostatiche F_z e tra quelle viscosse F_v . La prima rappresenta la risultante della plasticità dovuta ad attrito del materiale granulare, mentre la seconda è la risultante dal trasferimento di quantità di moto tra i grani (W. Kang, 2018). Per collegare la conoscenza del materiale granulare statico ed il suo flusso dinamico è necessario ricercare un modello predittivo per il processo di penetrazione

Per garantire un comportamento del materiale che sia indipendente dalla velocità di penetrazione, questa va limitata ad un valore inferiore alla velocità critica di penetrazione:

$$v_c = \frac{\sqrt{2gd_g}}{10}, \quad (1.25)$$

dove g è l'accelerazione di gravità e d_g è il diametro medio dei granuli (W. Kang, 2018).

Viene considerato trascurabile l'attrito tra la superficie dell'intruso e i grani, rispetto alla forza richiesta per spingere il materiale sotto il cilindro. Questo permette di definire una pressione media,

$$p_u = \frac{F}{S}, \quad (1.26)$$

dove F è la forza di resistenza verticale e S è l'area della sezione trasversale del cilindro.

Infine, per analizzare i risultati è necessario adimensionalizzare innanzitutto la pressione media

$$\tilde{p}_u = \frac{p_u}{\rho_s g R}, \quad (1.27)$$

Dove p_u è la pressione media, ρ_s la densità del materiale granulare, g la forza di gravità e R il raggio del cilindro di indentazione; e successivamente anche la profondità di penetrazione

$$\tilde{h} = \frac{h}{R}, \quad (1.28)$$

Dove h è la profondità di indentazione e R il raggio del cilindro di indentazione.

L'esito di una prova consiste sostanzialmente in curva che mette in relazione la forza rilevata con la profondità di penetrazione, tuttavia non tutta la curva di pressione media è lineare poiché è sempre presente una prima parte non uniforme, la linearità quindi viene considerata da $\tilde{h} > \tilde{h}_0$, con $\tilde{h}_0 \cong 0.15$. Per maggiore chiarezza viene riportato anche un grafico a titolo esemplificativo:

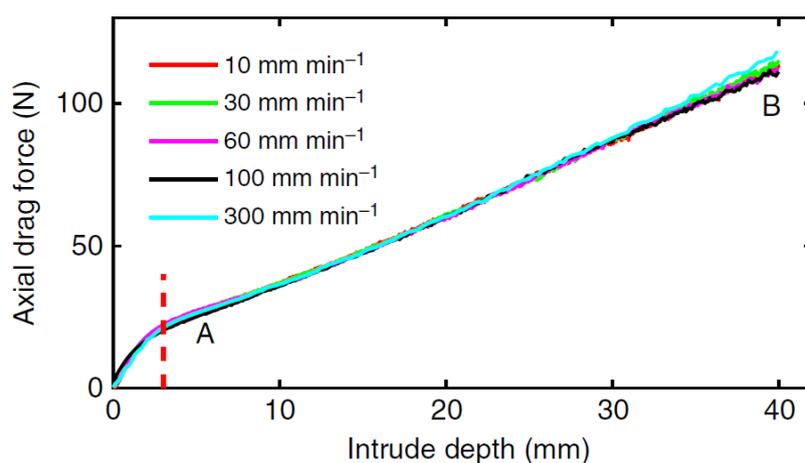


Figura 1.17 Grafico rappresentante un esempio di dati, in particolare la linea tratteggiata segna il passaggio da una zona non lineare a una lineare (W. Kang, 2018).

Capitolo 2

Materiali e Metodi

In questo capitolo viene descritta la configurazione sperimentale e la metodologia della tecnica di indentazione meccanica, utilizzata nello specifico per valutare la durezza del materiale granulare per un intervallo di umidità e la compattazione a caduta del campione, con l'obiettivo di riuscire a standardizzare questo metodo. La seconda parte del capitolo verte invece sulla cella di shear, a ragion del fatto che, come già esplicitato, negli studi in ambito di tecnologia delle particelle è necessario avvalersi di più metodi diversificati, sia qualitativi che quantitativi. Potremo così considerare tutte le variabili connesse ai solidi granulari in modo da ottenere risultati affidabili circa la scorrevolezza del materiale granulare.

2.1 Metodo di indentazione meccanico

A differenza dei metodi di prova più comuni, la tecnica di indentazione meccanica misura le proprietà dei solidi granulari a vari livelli di compattazione e in condizioni dinamiche. La procedura sperimentale utilizzata per valutare la durezza del campione e i regimi di flusso dinamico è riportata in seguito.

2.1.1 *Impostazione e metodologia sperimentale*

Passiamo brevemente in rassegna i mezzi necessari per mettere in atto la metodologia della tecnica di indentazione: contenitori cilindrici, un supporto per il campione, setacci in rete metallica di vari diametri, imbuti, un forno, una bilancia, pipetta e porcellino ed un computer correlato di software specifico. Aggiungiamo poi che nello specifico progetto, come materiale per il campione si utilizza la sabbia di Fontainebleau, come macchinario per l'analisi dei dati il Texture Analyzer TEX'AN 200, fornito di diversi accessori prevalentemente di forma cilindrica e come programma per l'elaborazione finale dei dati, MATLAB.

Quella di Fontainebleau è una sabbia silicea naturale, fine e bianca ($\text{SiO}_2 > 99,8\%$), una densità particellare pari a 2643 Kg/m^3 ed una granulometria effettiva d_{50} , di $250 \mu\text{m}$.

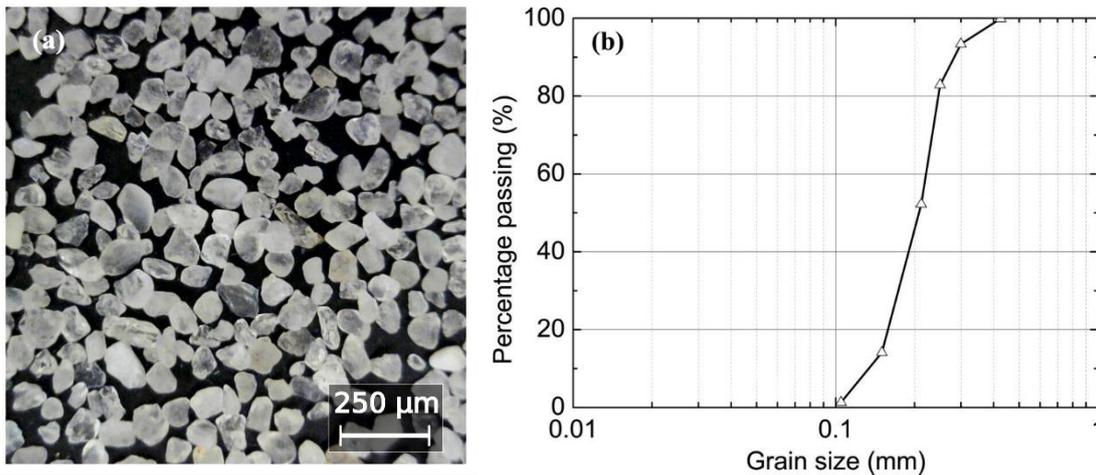


Figura 2.1 Immagine al microscopio ottico con scala (a) (R. Artoni, 2019),
 Curva di distribuzione granulometrica della sabbia di Fontainebleau (b)
 (Delfosse-Ribay, 2004).

Per quanto riguarda la metodologia, passiamo ora a descriverne i passaggi iniziali riguardanti il trattamento della sabbia da sottoporre poi ad analisi: in primis, il campione viene distribuito in modo omogeneo e mantenendo uno spessore non troppo elevato su una base da forno, per permettere all'acqua di evaporare senza trovare ostacoli fisici. Successivamente viene fatto essiccare per 30 minuti in un forno elettrico a 110 gradi Celsius, per poi lasciarlo raffreddare in un ambiente chiuso per più di un'ora in modo da disporre di un campione completamente asciutto e ad una temperatura vicina a quella dell'ambiente. Tuttavia, poiché ai fini dell'esperimento è fondamentale analizzare il campione sottoposto a diversi livelli di umidità, in base al suo peso si può calcolare la percentuale d'acqua da aggiungervi per ottenere e poi analizzare la sabbia ai vari livelli predefiniti; il calcolo è:

$$W_{H_2O} = \frac{W_{Sand} * \%_{desiderata}}{100}, \quad (2.1)$$

Dove W_{Sand} indica il peso del campione di sabbia (esclusa la tara del contenitore che misura circa 643,35 g) quando ancora è essiccato, ($\%_{desiderata}$) le percentuali predefinite dei vari livelli di umidità (0, 1, 2, 4 %) e W_{H_2O} sarà il peso dell'acqua da versare nella sabbia.

Dopo questa aggiunta d'acqua il tutto viene mescolato accuratamente, ma considerando che una parte di essa tende comunque ad evaporare o a depositarsi sui bordi e sul fondo del contenitore, si mantiene questo valore abbondante aggiungendo sempre 0.1 g di acqua in più. In merito a ciò, va specificato che è fondamentale che la sabbia abbia una temperatura analoga a quella dell'ambiente, in quanto se questa fosse eccessivamente calda vi sarebbe

un'evaporazione accelerata dell'acqua appena aggiunta, rendendo il calcolo dell'umidità della sabbia e pertanto il metodo stesso, non affidabile.

Tabella 2.1 *Percentuali di acqua presenti nei campioni.*

Percentuali di umidità (%)	Sabbia (g)	Acqua (g)	Totale (g)
0	650	0	650
1	650	6.5	656.5
2	650	13	663
4	650	26	676

Riprendendo i passaggi della metodologia, successivamente si va a riempire con la sabbia l'apposito supporto, costituito da un cilindro in plexiglas unito saldamente ad una base rigida di alluminio, che misura 4,7 cm di altezza e 4,7 cm di diametro, per un volume totale di circa 26 cm³. Il materiale viene versato da un'altezza di circa 18 cm, verificati e mantenuti costanti utilizzando sempre un supporto come distanziale sopra il quale vi sono un setaccio avente fori di diametro 2 mm, un foglio ed un secondo cilindro: la sabbia viene caricata all'interno del cilindro sopra elevato, ma per far sì che essa cada appunto dalla medesima altezza, viene prima fermata dal foglio e solo poi, vengono minimizzati i grumi attraverso il setaccio. Pertanto, questo passaggio intermedio è stato ideato anche per garantire l'omogeneità della sabbia durante la caduta e il deposito, così da godere di una metodica riproducibile e standardizzata.



Figura 2.2 *Una foto della preparazione, in particolare di come si presenta il campione dopo la setacciatura della sabbia.*

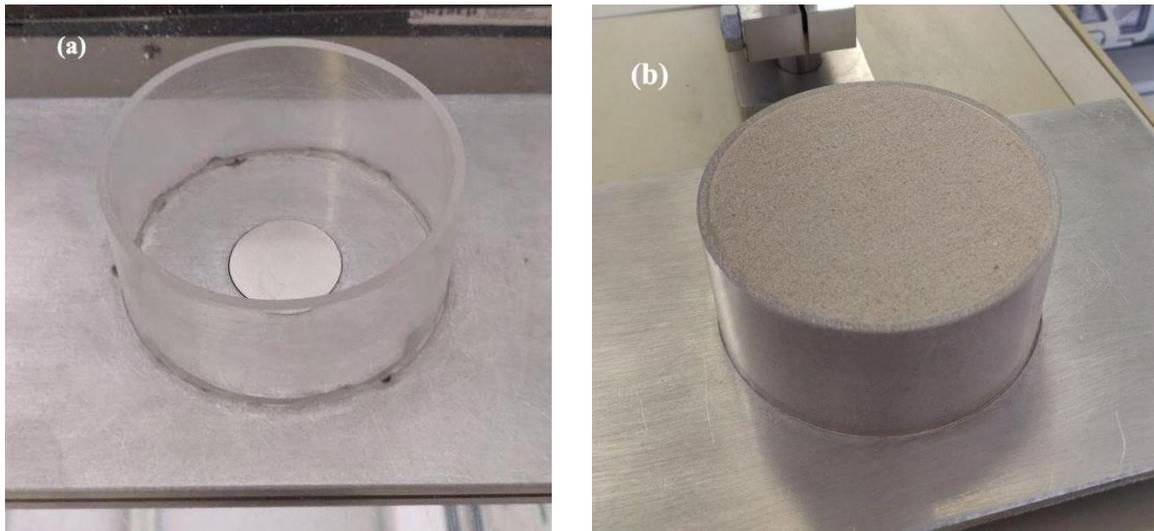


Figura 2.3 Due foto della preparazione, in particolare di come si presenta il supporto vuoto (a), invece com'è il campione alla fine della preparazione (b).

Quando in ultima istanza il campione si presenta come una “montagnola” all’interno del cilindro, si provvede al suo livellamento con l’ausilio di una lamina di ferro che eseguita in due direzioni perpendicolari tra loro; l’eccesso che si è così accumulato sulla base, ai lati del contenitore, viene rimosso con una spatola, ponendo sempre attenzione a non compromettere la compattazione della sabbia con possibili urti al cilindro principale contenente il campione. Sapendo che la tara del supporto cilindrico (base in alluminio e cilindro in plexiglas) è circa 643,35 g, si può andare a pesare il campione appena preparato, stando attenti a evitare urti, movimenti bruschi o vibrazioni, che potrebbero modificare la compattazione della sabbia, visivamente si avrebbe la formazione di uno scalino all’interfaccia sabbia-plexiglas.

Il campione è così pronto per essere analizzato tramite il Texture analyzer TEX’AN 200.

2.1.2 Texture analyzer TEX’AN 200

L’analizzatore di texture TEX AN 200 è uno strumento per la determinazione delle proprietà fisiche come la forza, l’elasticità e l’adesione e può essere adoperato in molte aree dell’industria, dalla farmacia all’industria alimentare. A tale scopo, in base ad ogni particolare tipo di campione, questo viene caricato meccanicamente in diversi modi e, a seconda del tipo di analisi che si vuole condurre, l’operatore seleziona differenti accessori tra quelli di cui dispone. Questo registra quindi la forza, il percorso del campione, tempo e temperatura, e i dati così ottenuti vengono poi salvati all’interno del macchinario, in una usb ad esso collegata oppure nel pc utilizzando lo specifico software. Si è scelto di utilizzare tale strumento per la sua peculiare capacità di misurazione della forza e dello spazio in

movimento ottenendo così risultati di tipo dinamico, caratteristica fondamentale per questo specifico progetto. Altre tecniche simili forniscono infatti solo il risultato finale, come ad esempio il metodo dell'indentazione non strumentale che misura il volume in seguito alla caduta di una sfera di peso noto da una nota altezza attraverso il calcolo di diametro e volume dello scavo che la pallina provoca sulla polvere. Tramite il nostro macchinario invece si avranno tutti i valori intermedi delle forze, registrati durante l'intero processo di indentazione del campione.

In seguito a numerosi test e dopo aver vagliato i vari accessori disponibili, si è deciso di utilizzare un cilindro lungo 6 cm e di diametro 1 cm al quale è stata annessa anche una prolunga per far sì che il braccio non andasse a toccare i sensori di sicurezza a fondo scala prima che l'esperimento fosse finito. Inizialmente sono stati provati anche cilindri di diametri più piccoli o con teste sferiche, tuttavia i risultati erano fuorvianti poiché spesso si perdeva la prima parte dei dati, in quanto il macchinario non faceva rilevazioni fino al raggiungimento di una certa forza di opposizione, anche quando preimpostato in modo che iniziasse a registrare i dati sin dalla sua accensione. L'accessorio deciso invece, grazie ad una base più ampia, ha permesso la rilevazione fin da subito della superficie sabbiosa e non compromettendo quindi l'andamento dei grafici.

Il macchinario può essere comandato tramite un'interfaccia RS232 o, più semplicemente, dal computer tramite porta COM attraverso il software TEX AN-DRIVE, il quale consente di definire i parametri di prova (velocità, distanza ...), quelli di visualizzazione e i calcoli desiderati (superficie, pendenza, rapporto ...) e di memorizzare procedure di prova complete e specifiche; nello specifico, è in grado di mantenere in memoria gli ultimi 20 valori misurati. Il software è basilare e quindi agevole da utilizzare: nello specifico presenta i grafici centralmente e a sinistra i valori istantanei di temperatura, distanza (rispetto al riferimento dato) e forza. È in grado di analizzare diverse modalità: compressione, compressione-rilassamento, compressione-rilassamento-trazione e ciclo TPA. Quella qui utilizzata è la seconda: essa prevede quindi l'inserimento di determinati parametri per quanto riguarda la Velocità di Compressione del campione, la Distanza di Compressione ovvero l'intervallo entro cui questa avviene, il Tempo di Rilassamento entro cui si continua a misurare senza però muovere la sonda, la Forza di Rilevamento ossia quella minima necessaria per cominciare a misurare ed infine la Posizione Iniziale, cioè lo spazio necessario, alla fine dell'esperimento, per il ristabilimento del rilevatore alla posizione iniziale.

I parametri stabiliti dopo diversi test di prova per il presente progetto F2D0 sono i seguenti, con successiva esplicitazione della motivazione di tali scelte:

Velocità di Compressione: 1 mm/s

Distanza di Compressione: 25 mm, no relativa

Tempo di Rilassamento: 65 s

Forza di Rilevamento: 0.01 N

Posizione Iniziale: 10 mm

Valori totali richiesti al macchinario: 2700 dati in 90s, ma effettivi circa 870 in 90 s

La velocità è stata scelta rispettando la formula precedentemente vista (Eq. 1.25), per quanto riguarda il secondo parametro, avendo posto come obiettivo del progetto quello di analizzare i primi 20 mm all'interno del campione di sabbia sottoposti ad indentazione, si è optato per considerarne inizialmente fino ai 25 mm per garantire la continuità dei dati in seguito a una serie di problematiche rilevate. Per quanto concerne invece la Forza di Rilevamento, si è escluso lo 0 come valore poiché autorizzava il macchinario a registrare ancor prima del suo contatto con la sabbia, andando a rilevare una serie di oscillazioni e si è quindi optato per il minimo valore appena superiore ad esso, ovvero 0.01 N.

Il tempo di rilassamento infine è stato fissato in seguito ad una problematica del macchinario riguardante il ritardo di scrittura con conseguente perdita dei dati: quando si impone la registrazione di più di 10 punti al secondo, la scrittura dei dati nel computer avviene con un certo ritardo rispetto all'esecuzione dell'esperimento. Nonostante questo rallentamento infatti, la scrittura dei valori cessa comunque al termine del test, causando così la perdita di una grande quantità di dati.



```
s2700 90s - Blocco note
File  Modifica  Formato  Visualizza  ?
867 ; 19.2 ; 28.6 ; 3.304 ; 0 ; 25.01 ; 0
868 ; 19.2 ; 28.6 ; 3.30338888888889 ; 0 ; 25.01 ; 0
869 ; 19.2 ; 28.6 ; 3.30277777777778 ; 0 ; 25.01 ; 0
870 ; 19.2 ; 28.7 ; 3.30216666666667 ; 0 ; 25.01 ; 0
871 ; 19.2 ; 28.7 ; 3.30155555555556 ; 0 ; 25.01 ; 0
872 ; 19.2 ; 28.7 ; 3.30089380530973 ; 0 ; 25.01 ; 0
873 ; 19.2 ; 90.5 ; 3.238 ; 0 ; 25.01 ; 0
TMOY : 19.2
DIST : 25.0
COHES: 0
```

Figura 2.3 Un esempio di dati raccolti dal software Texture Analyzer, in particolare l'errore del tempo e la conseguente perdita di dati in quell'intervallo.

Nello specifico (Figura 2.3) se si effettua un test con 2700 valori in 90 secondi (30 valori al secondo), in questo lasso di tempo il macchinario sarà in grado di stilare solo i primi 872 valori a causa del ritardo sopraccitato (velocità massima circa 10 valori/s). Pertanto, al 90esimo secondo scriverà solo il punto finale (2700esimo valore) come 873esimo, lasciando un gap di 1827 punti. Motivo questo per cui si è stabilito un tempo di rilassamento così esteso (65 s), in modo da ottenere un campionamento fitto (circa 3 dati ogni decimo di secondo) per la lunghezza di interesse (i primi 25 mm di penetrazione). Passiamo ora in rassegna di ulteriori problematiche che esulano però dalla scelta di questi parametri. La prima riguarda l'approssimazione delle cifre decimali durante la registrazione dei dati: come anche evidenziato nella terza colonna dell'immagine (Figura 2.4), il numero di cifre passa da 3 a 2 in corrispondenza dei 9 secondi, perdendo così una cifra significativa ed impedendo un'accurata rappresentazione della forza in funzione del tempo; la terza cifra si ripresenterà poi solo ai 10 secondi. Risulta così erroneamente un grafico a gradini anziché con una curva lineare. Era stato inizialmente pensato, per ovviare il problema, di utilizzare come riferimento la colonna dello spazio (penultima colonna nella Figura 2.3) poiché, essendo la velocità pari a 1 mm/s, il tempo corrisponde ai millimetri; tuttavia si sono dimostrati anch'essi approssimativi, se non addirittura in modo ancora più marcato rispetto ai valori spaziali. Pertanto, si è infine deciso di calcolare il tempo manualmente per conferire maggior precisione a questi valori, fondamentali per avere un grafico attendibile, grazie all'implementazione di un nuovo vettore creato attraverso MATLAB, che va a dividere lo spazio finale percorso per il numero di punti fino a quel momento raccolti.

```

s2700_90s - Blocco note
File  Modifica  Formato  Visualizza  ?
270 ; 19.3 ; 8.88 ; 1.95689189189189 ; 0 ; 8.88 ; 0
271 ; 19.3 ; 8.91 ; 1.96878378378378 ; 0 ; 8.88 ; 0
272 ; 19.3 ; 8.94 ; 1.98067567567568 ; 0 ; 8.88 ; 0
273 ; 19.3 ; 8.98 ; 1.99256756756757 ; 0 ; 8.88 ; 0
274 ; 19.3 ; 9.0 ; 2.00445945945946 ; 0 ; 8.88 ; 0
275 ; 19.3 ; 9.0 ; 2.01635135135135 ; 0 ; 8.88 ; 0
276 ; 19.3 ; 9.1 ; 2.02697368421053 ; 0 ; 9.11 ; 0

299 ; 19.3 ; 9.8 ; 2.1716301369863 ; 0 ; 9.76 ; 0
300 ; 19.3 ; 9.9 ; 2.1803698630137 ; 0 ; 9.76 ; 0
301 ; 19.3 ; 9.9 ; 2.1891095890411 ; 0 ; 9.76 ; 0
302 ; 19.3 ; 9.9 ; 2.19784931506849 ; 0 ; 9.76 ; 0
303 ; 19.3 ; 10.0 ; 2.20666956521739 ; 0 ; 9.99 ; 0
304 ; 19.3 ; 10.0 ; 2.21585217391304 ; 0 ; 9.99 ; 0
305 ; 19.3 ; 10.0 ; 2.2250347826087 ; 0 ; 9.99 ; 0
306 ; 19.3 ; 10.1 ; 2.23421739130435 ; 0 ; 9.99 ; 0
307 ; 19.3 ; 10.1 ; 2.2434 ; 0 ; 9.99 ; 0

```

Figura 2.4 Un esempio di dati raccolti dal software *Texture Analyzer*, in particolare il cambio di cifre significative nella colonna del tempo.

Altra problematica, meno influente su questo percorso di tesi, è stata la comparsa di messaggi d'errore: il macchinario rilevava errori che si presentavano in lingua francese, nonostante il software sia impostato in inglese, quando si andava ad aumentare il numero di valori presi al secondo oltre i 50, il software si bloccava, dando un loop di errori lunghi da chiudere e senza un significato apparente. In questi casi il software *Texture Analyzer* non risponde più ai comandi e deve essere spento assieme anche al macchinario per ripristinarne la funzionalità. È pertanto necessario attenersi ad un numero di valori inferiore a 50 al secondo e, nel caso specifico, è stato scelto di misurarne 30.

Ancora, se il macchinario supera lo sforzo di sicurezza (20N, circa 2 kg) compare un altro errore, il quale non blocca la registrazione dei dati e consente comunque di raccogliere tutti i valori, ma impone di dover riavviare entrambi per effettuare una successiva analisi.

Precedentemente si era provata ad utilizzare, in fase di compressione, una base cilindrica piana di diametro 5 cm che andava a schiacciare la sabbia già depositata e standardizzata; tuttavia, questa metodica ha presentato da subito delle problematiche: in primis, essendo così il diametro della base inferiore a quello del cilindro in plexiglas che contiene il campione, nonostante le fuoriuscite d'aria da esso, il materiale era libero di risalire alla parete dopo essere stato compresso, a causa della distanza tra i due bordi e dello spazio di circa 2cm tra la base e il cilindro trasparente. Infine, altra problematica ben più grave, riguarda l'impostazione della forza limite: ponendo una forza bassa, come ad esempio 2 N, il macchinario si spostava su valori più alti ed oscillanti (dai 3 ai 12 N), a causa di ritardi di

rilevazione e di software. Questi valori tuttavia, possono variare ampiamente in base alla natura del materiale granulare da analizzare: un substrato asciutto, compattato e resistente sarà più soggetto ad un errore maggiore, in quanto si avrà un picco improvviso della forza già dall'inizio delle rilevazioni; viceversa un campione non compattato, più ricco di aria e di spazi e maggiormente coesivo, comporterà un errore più basso e pertanto un grafico di compattazione più regolare, mentre a livello visivo si osserverà netta riduzione del volume rispetto a quello iniziale. A causa di queste possibili variazioni, la forza limite non è stata ritenuta un parametro idoneo al progetto, in quanto troppo inaffidabile e non riproducibile. Proseguiamo ora con l'esplicitazione della metodica utilizzata per il salvataggio dei dati: sono stati rinominati con nomi in notazione (es: v10std1a) e poi raccolti in cartelle con data annessa, in modo da facilitarne il riconoscimento in caso di utilizzo postumo. La legenda della nomenclatura è assai vasta, ma di seguito riportiamo gli indici maggiormente utilizzati:

- v = vassoio in ferro (ex lavagna magnetica); s = vassoio in plastica; u = esperimenti messi in atto in caso di incoerenza tra i dati; t = primi esperimenti;
- 0/1/2/4 = % di acqua all'interno della sabbia;
- 0 = valore privo di significato, ma utilizzato per far sì che MATLAB proceda secondo l'ordine desiderato;
- std/1b/3b = numero di cadute del campione, dove std = 0 battute; 1b = 1 battuta; 3b = 3 battute;
- a, b, c ... = "numerazione" dei test, preferendo l'uso delle lettere per non confondere con la % di acqua;

Un esperimento con TEX AN 200 dura circa due minuti e va ad ottenere circa 900 valori, che il software può rappresentare sia in forma tabellare, sia può direttamente graficarli. Per l'elaborazione di tali grafici, si è utilizzato come supporto il programma MATLAB.

2.1.3 MATLAB

MATLAB (abbreviazione di Matrix Laboratory) è un programma interattivo di calcolo che permette di risolvere problemi numerici senza che sia necessario scrivere esplicitamente la procedura in un linguaggio di programmazione ad alto livello. MATLAB opera attraverso matrici e si può pensare ad esso come ad un software efficace, provvisto di una libreria di sofisticate procedure di calcolo numerico e che offre inoltre la possibilità di rappresentare graficamente i risultati. Ha una interfaccia molto semplice (user friendly) ed un singolo comando permette di risolvere problemi come l'inversione di una matrice o la soluzione di

un sistema di equazioni differenziali. I risultati verranno poi convertiti in funzioni, in modo da poter effettuare simulazioni e calcoli, anche molto complessi, in maniera semplice e diretta. Inoltre, una successione di comandi può essere raccolta in un file, chiamato script, ed essere eseguita richiamando dal programma il nome del file stesso, il quale viene poi mantenuto con la nomenclatura originale (vedi par. precedente) in modo da non creare fraintendimenti. I file vengono poi in ultima istanza raggruppati in cartelle che riportano il periodo in cui sono stati svolti gli esperimenti.

Per questo lavoro di tesi sono stati utilizzati tre principali script, presenti in ogni set di dati e quindi presenti per ogni test:

Il primo, “Dati”, serve a caricare i dati all’interno di MATLAB e prevede quindi la lettura automatica di tutte i file nel formato originale di TEX’AN 200, permettendo di individuare agevolmente dove sono stati salvati, per poi andarli a caricare sul programma sotto forma di matrici.

Il secondo, nominato “Media”, prevede tutte le operazioni di calcolo e analisi dei dati, utilizza quindi le formule specifiche per rendere adimensionali i dati, calcolare la densità e la media. Riguardo a quest’ultimo parametro, per ogni tipologia di test erano state fatte tre prove, ma si è preferito lavorare direttamente sul dato mediato, principalmente per rendere i grafici leggibili al meglio senza sovraccaricarli di linee.

L’ultimo script invece fa riferimento ai grafici, per cui utilizza tutti i dati precedentemente elaborati e mostra visivamente il risultato. Vengono riportati a coppie: sono prima rappresentati i dati in forma dimensionale, quindi abbiamo nell’asse delle ascisse lo spazio, ovvero lo spostamento dell’indenter, mentre in quella delle ordinate la forza rilevata; nel secondo grafico invece, troviamo nell’asse delle ascisse h tau e in quella delle ordinate p tau, entrambi valori adimensionalizzati di forza e spazio. I grafici possono tracciare un massimo (per scelta) di 9 linee rappresentanti tre ripetizioni per tre esperimenti (ad esempio test con 1% di acqua standard, una battuta e tre battute); si utilizzano colori e motivi di linea differenti per poter sempre distinguere chiaramente i dati tra loro ed inoltre, in base alla natura di questi ultimi, sono state realizzate anche diverse tipologie di grafico, quali ad esempio in 3D, ideali quando si pone la necessità di osservare i dati da più angolazioni.

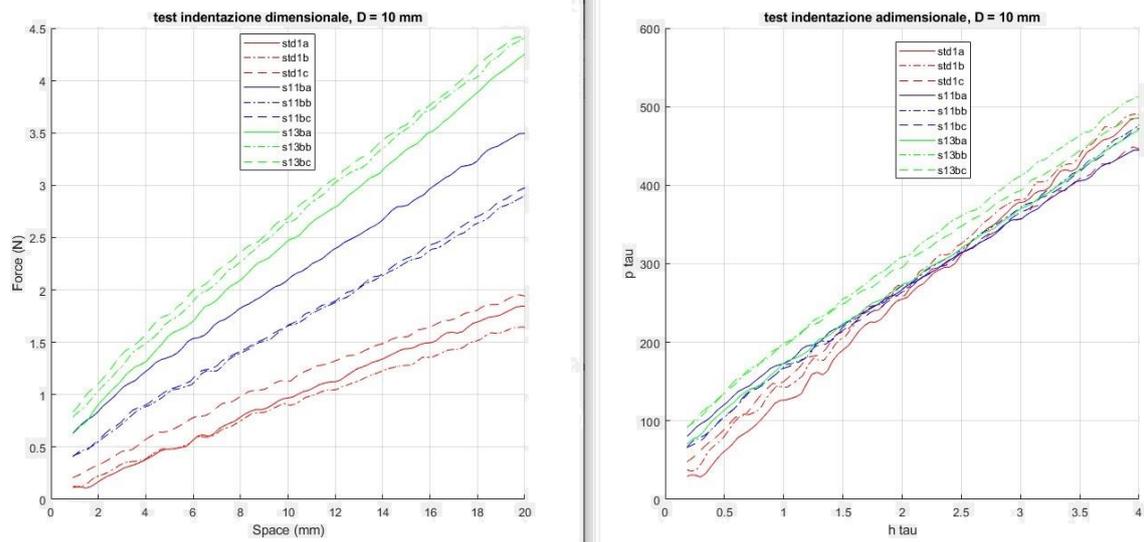


Figura 2.5 Esempi di risultati grafici in seguito a elaborazione con MATLAB.

2.2 Cella di shear

2.2.1 Caratteristiche generali della cella di shear

La cella di shear, ricordiamo, ha lo scopo di effettuare un test diretto di scorrimento andando a compattare la polvere nella direzione verticale e sottoponendola al taglio su un piano orizzontale. Per questo progetto è stato necessario caratterizzare le proprietà di flusso delle polveri per testarne la coesione e il macchinario utilizzato a tale scopo è il Brookfield Powder Flow Tester (PFT). Si tratta di uno strumento di precisione dal design robusto che va a misurare, visualizzare ed analizzare i risultati del flusso per carichi di compattazione specifici. Il principio di funzionamento del PFT è quello di guidare un coperchio di compressione dall'alto verso il basso in un campione di polvere contenuto in una cella di taglio anulare. Questa particolare cella è fatta di alluminio ed il fondo è caratterizzato, come si può vedere in Figura 2.6, da una sorta di vaglio forato che ha lo scopo di evitare lo scorrimento delle particelle in tale regione quando la cella ruota.

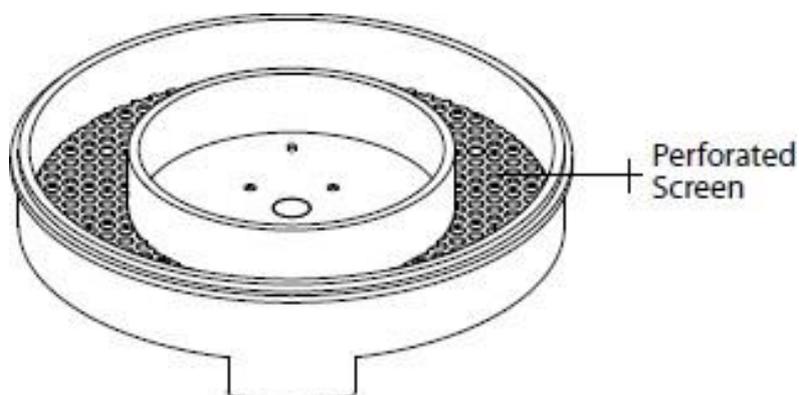


Figura 2.6 Base di supporto del campione del BROOKFIELD POWDER FLOW TESTER.

Questa viene riempita con il campione oltre il bordo superiore, omogeneizzando il cumulo di materiale che va a formarsi centralmente e rimuovendo poi l'eccesso di polvere tramite una lama che, ruotando, la fa cadere all'esterno, nell'anello concentrico di raggio superiore.

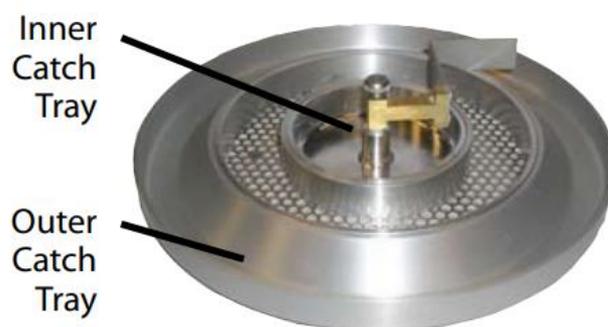


Figura 2.7 Strumentazione per il caricamento della cella della BROOKFIELD POWDER FLOW TESTER.

Una volta scelte dal terminale, tramite il software Powder Flow Pro, le impostazioni della prova avendo inserito la massa del campione, precedentemente pesata considerando la tara del supporto, si può posizionare la base della cella e procedere con l'avvio del test. Le impostazioni per questo progetto di Tesi sono infatti state appositamente create e la prova così effettuata è quella di "Flow Function" (Funzione di Portata): lo sforzo massimo di consolidamento è stato posto a 4.819 kPa, si è optato per 8 sollecitazioni di consolidamento e queste sono state spaziate geometricamente, con 3 sforzi detti di "overconsolidation" ciascuna, ed è stato effettuato il test alla tangente al Unconfined Mohr Circle.

Le prove sono state ripetute 4 volte, così da trovare un internal yield locus ed una coppia di punti (f_c ; σ_1) per ogni stato. Rappresentando poi tali valori, si ottiene la funzione del flusso

del materiale ed è possibile avere un'indicazione circa la scorrevolezza a seconda dello stato di consolidamento e dell'umidità del campione (Santomaso, A., C., 2018). Si sono anche potute così inferire informazioni riguardo la coesione della sabbia in correlazione alle relative concentrazioni di umidità.

Nonostante ci si fosse inizialmente prefissati di ridurre la quantità di materiale utilizzato, per conferire una maggior esattezza dei risultati e grazie ad una buona reperibilità della sabbia di Fontainebleau, si è deciso in seguito di operare sul volume totale della cella di shear.

Se il materiale fosse stato invece eccessivamente costoso, piuttosto che scarsamente disponibile, sarebbero state utilizzate delle sfere rigide di diametro uguale, da mischiare con il materiale granulare per ridurre il quantitativo utilizzato.

Capitolo 3

Risultati

In questo capitolo vengono espone le varie problematiche rilevate e le eventuali rispettive soluzioni, che hanno permesso di andare in ultima istanza a standardizzare il metodo facendo collineare i diversi risultati ottenuti attraverso i vari test.

3.1 Precompressione

Con TEX'AN 200 che ricordiamo, è servito per standardizzare i campioni e poi analizzarli, è stata effettuata una precompressione grazie ad un pistone applicato al macchinario che misura 5 cm di diametro, così da garantire una superficie liscia ed una distribuzione degli sforzi interni al materiale omogenea. Si è deciso di impostare come forza massima 2N, molto bassa quindi, ma utile per capire le reali funzionalità del macchinario, la velocità ad 1 mm/s e i campioni sono stati preimpostati per avere una scala di umidità dallo 0.0% al 2.0%, anche se poi sono stati rilevati solo quattro valori con umidità maggiore al 0.5%.

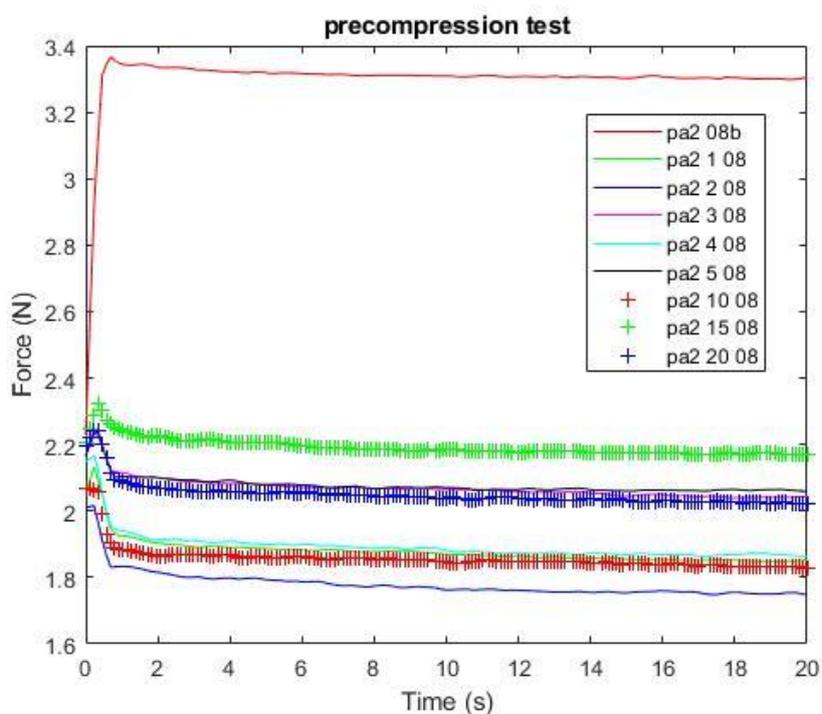


Figura 3.1 Risultati del test sulla precompressione a diverse umidità

Tuttavia, nel grafico si può osservare come il macchinario raramente si sia fermato al valore impostato come limite di forza massima (2N), bensì lo ha sempre oltrepassato: nella metà dei casi i risultati erano comunque considerati accettabili, ma non quelli rilevati con un limite di forza massima superiore del 10 % a quello preimpostato; questi ultimi si sono infatti rivelati eccessivamente distorti poiché non avrebbero permesso di verificare l'ipotesi circa la possibilità di standardizzare la sabbia ad una forza costante.

Altro ostacolo rinvenuto in fase di precompressione, si può graficamente osservare in particolare per il risultato pa2 08b (linea rossa continua), che rappresenta la sabbia asciutta: si manifesta un outlier, comportamento derivato dal fatto che il campione essiccato, senza quindi la presenza di forze capillari derivate dall'acqua, tende a depositarsi già in modo compattato e limitando la libertà per ulteriori compressioni. Di conseguenza, l'imposizione di fermarsi ad una forza massima di 2N non viene più rispettata, con un errore del 70 %, di molto superiore a quello rilevato in tutti gli altri casi, rendendo impossibile la precompressione per la sabbia asciutta.

3.2 Primi esperimenti

Successivamente si è deciso di continuare a precomprimere il materiale con una forza massima di 6N (che corrispondono a 0.3 N/cm^2), nonostante le problematiche già viste prima, per verificare meglio il metodo e per eseguire più campionamenti per ogni test di umidità, così che poi i dati venissero mediati e si potessero avere dei risultati più attendibili e più facilmente leggibili. La metodica è la stessa descritta nel paragrafo 2.1, tuttavia in questi primi esperimenti l'accessorio avvitato al braccio rilevatore è stata una vite sulla cui testa vi è incollata una sfera di diametro 3 mm, così da avere una superficie di indentazione curva, che permettesse di ricercare dei parallelismi con il metodo di indentazione sferica a caduta in un secondo momento.

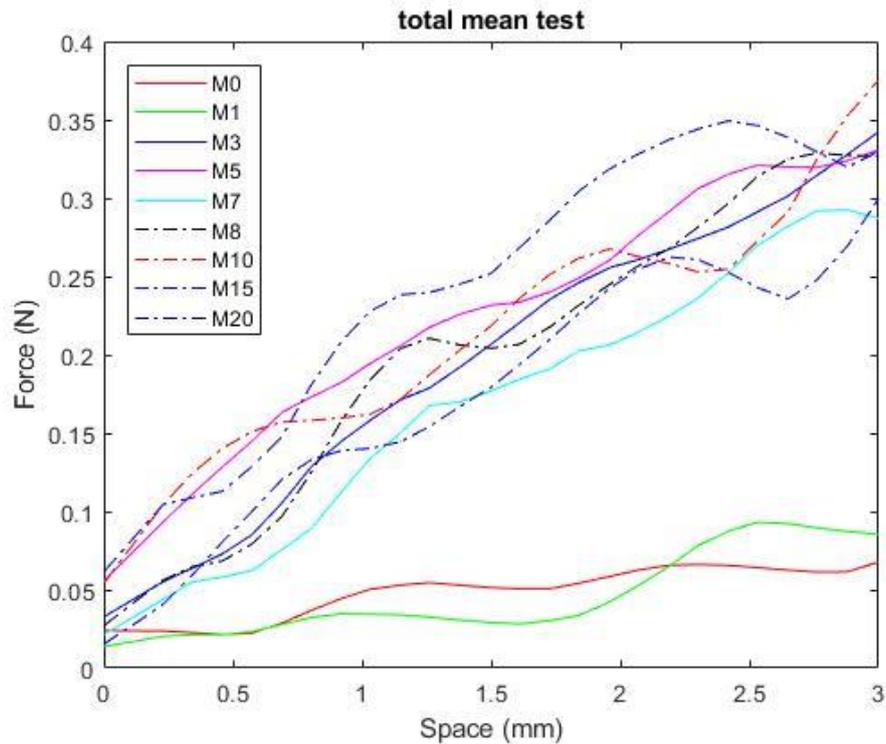


Figura 3.2 Risultati dell'indentazione strumentale sferica a varie umidità (0.0-2.0%).

Questo grafico fa vedere come in fase di test, successiva a quella di precompressione, non si riesca comunque ad avere linearità, anche cambiando la percentuale di umidità, nella forza rilevata in uno spazio di penetrazione di 3 mm. In particolare, si rileva una forza minima per valori asciutti o con l'1 % di acqua, mentre la forza aumenta con valori caratterizzati da una maggior umidità. Questo fenomeno si può supporre accada per il fatto che, con la comparsa e la successiva rottura dei ponti capillari a causa della precompressione nei materiali umidi, la sfera trova un ostacolo maggiore e di conseguenza lo strumento va a rilevare una forza superiore; e ancora, i materiali più umidi vengono precompressi in modo ottimale, risultando più compatti rispetto a quelli asciutti. Tuttavia, il problema principale, per cui si è deciso di non proseguire con l'indentazione sferica risiede nella forza rilevata che è troppo bassa, poiché il macchinario non è sufficientemente sensibile in quanto ha una risoluzione di 0.06 N, passando all'indentazione cilindrica si ha una superficie piana e maggiore di contatto che permette la rilevazione di forze maggiori.

Infine, l'esperimento non ha permesso di osservare una correlazione tra i dati o di estrapolare una legge per approssimare i dati.

3.2.1 Esperimento cilindri e multiperforazione

Arrivati a questo punto, come già detto nei due paragrafi precedenti, si è deciso di abbandonare la precompressione e la penetrazione tramite sfera, a favore di indenter cilindrici a base piatta, rispettivamente con diametro 1,0 cm e 0,6 cm. Inoltre, è stata aumentata la profondità di rilevamento del campione dai 3 mm precedenti a 25 mm: entrambe le scelte sono state fatte per aumentare le forze rilevate dal macchinario e disporre di un maggior range di dati. I campioni granulari sono stati ridotti a due: uno secco e uno con una percentuale di acqua del 2 %.

In contemporanea ci si è domandato se si potessero fare più test su un unico campione, per evitare così di doverlo ripreparare ogni volta, mettendo a punto un esperimento dedicato per testare questa possibilità: si è deciso quindi di effettuare tre test tramite TEX'AN 200 su un unico campione ed altri tre test su altrettanti campioni diversi ripreparati di volta in volta (vedi Figura 3.3).

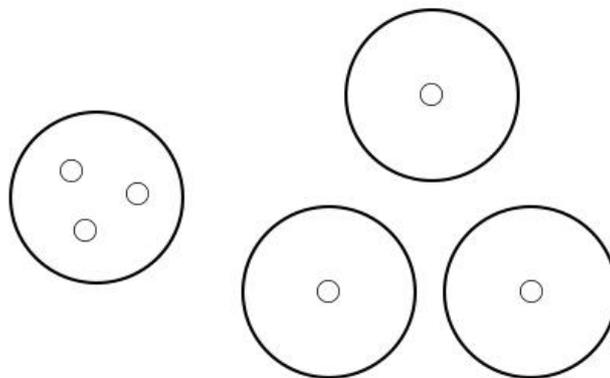


Figura 3.3 *Rappresentazione di tre test in un unico campione, contro un test per campione.*

Il campionamento triplo presenta una distanza tra i punti decisi per l'indentazione di circa 1 cm, identica anche alla distanza degli stessi dalla parete, sono i valori massimi possibili in un contenitore di diametro di 4.7 cm, perché essi siano equidistanti tra loro e dalla parete. Vogliamo ricercare se questa distanza è sufficiente perché non vi sia interferenza tra i dati rilevati. Di seguito un grafico riassuntivo delle rilevazioni ottenute.

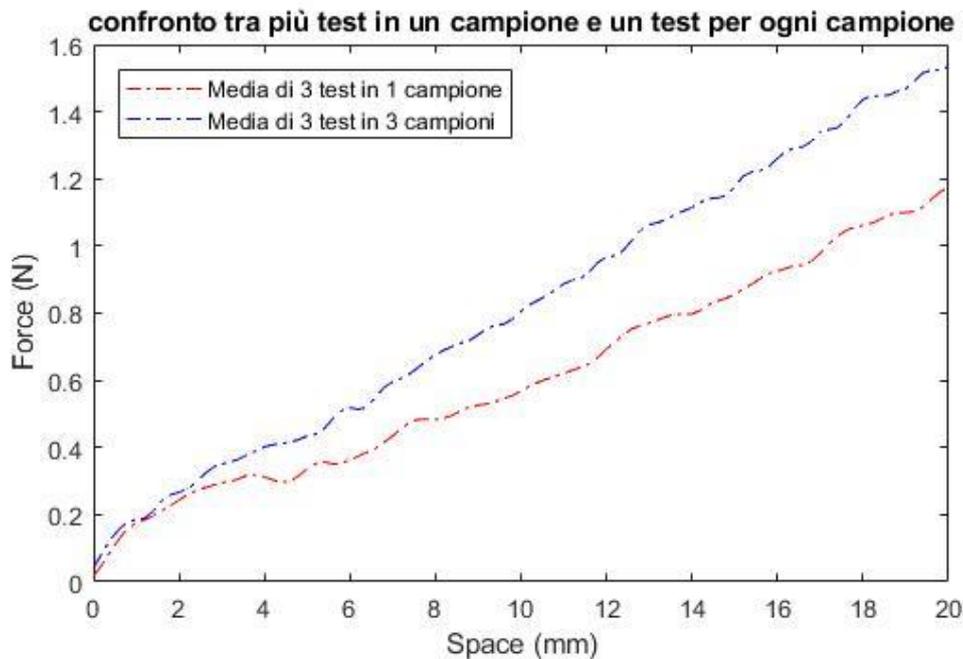


Figura 3.4 Risultati di tre test in un campione contro tre test in tre campioni diversi.

Si può osservare come le curve differiscano in modo marcato dopo i primi due millimetri di penetrazione della sabbia e che nel campione perforato tre volte si ha una forza media rilevata minore rispetto all'altra media. Questo può essere dato dal fatto che il vuoto lasciato dai campionamenti multipli lasci spazio alla sabbia di muoversi in quelli eseguiti successivamente, oppure da una condizione della sabbia diversa tra il primo e l'ultimo test per quanto riguarda la percentuale d'acqua, che nel mezzo può evaporare.

Per avvalorare questa tesi, grazie anche al supporto della Figura 3.5, si è effettuato un altro esperimento che va a confrontare un'indentazione su un campione, con due indentazioni ben distanziate su un medesimo campione. Anche qui si può osservare che il campione unico (linea rossa) ha una resistenza maggiore rispetto alle altre e risulta più lineare, mentre l'altro che è stato sottoposto a due test, presenta una forza maggiore durante la prima indentazione (linea verde di sinistra) rispetto a quella applicata in un secondo momento (linea blu di destra).

Ciò si spiega poiché il vuoto causato dalla prima va ad influenzare l'altra, riconfermando pertanto che le misurazioni multiple su uno stesso campione, attuate su distanze così ravvicinate, non sono attendibili. Per maggiore affidabilità dei risultati, si è dunque deciso di proseguire andando ad effettuare un solo test per ogni singolo campione.

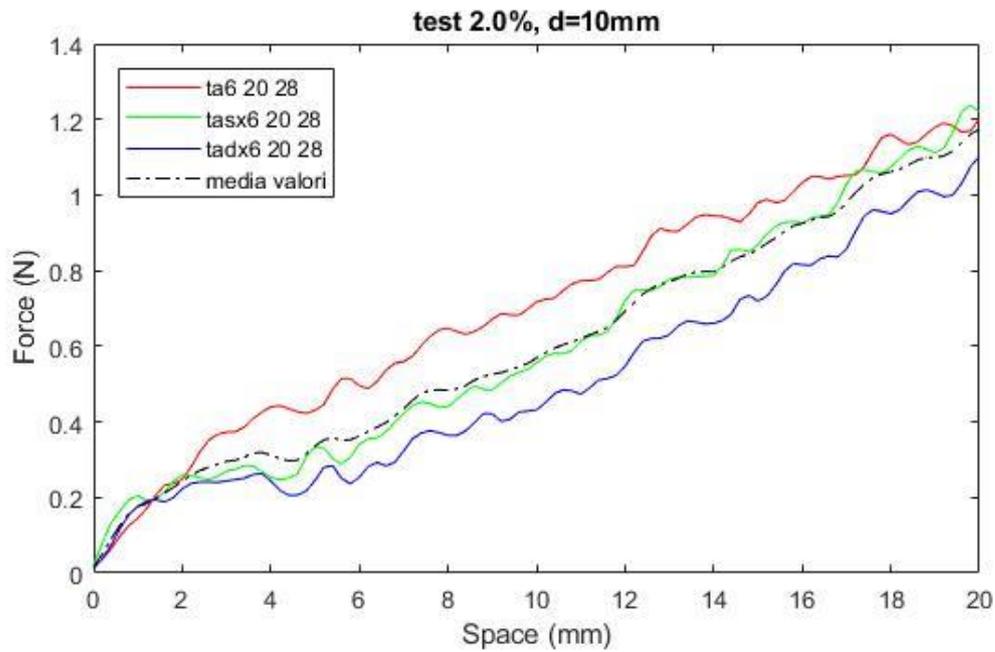


Figura 3.5 Risultati di un test in un campione (rosso) e due test nello stesso campione (verde e blu).

3.2.2 Studio interferenza del bordo e del fondo

Proseguiamo ora riportando gli studi messi in atto per testare se le dimensioni del contenitore in plexiglass fossero sufficientemente grandi affinché le pareti o il fondo non interferissero con i risultati, come supposto nel capitolo precedente, testando quindi fino a che valori ci si può spingere perché le pareti o il fondo non vengano rilevate.



Figura 3.6 Una foto durante la misurazione tramite calibro della distanza bordo-cilindro.

Si vanno ad analizzare in primis i risultati ottenuti tramite l'indenter maggiore (diametro cilindro 1 cm).

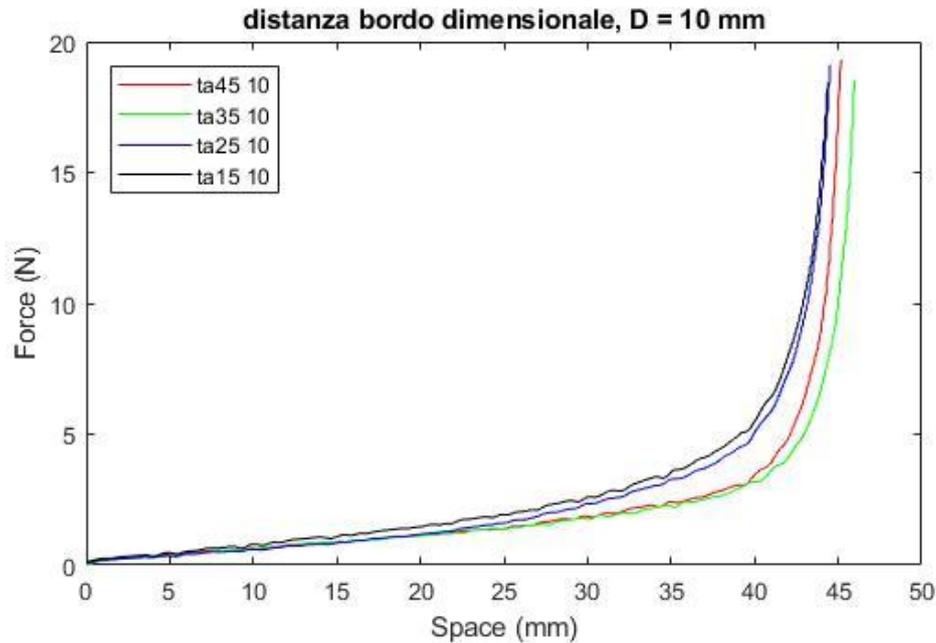


Figura 3.7 Il grafico rappresenta i valori di forza misurati considerando il livello di penetrazione del cilindro (di diametro 10 mm) e i valori in mm di distanza dal bordo (nella leggenda 45,35,25,15).

Si può osservare in Figura 3.7 che tutte le curve divergono in prossimità del fondo del contenitore (l'altezza a vuoto è circa 47 mm); tuttavia quelle rappresentanti le misurazioni centrali, ovvero ta45 e ta35, quindi a distanza di 45 e 35 mm dal bordo, sono quasi del tutto sovrapponibili per tutto l'andamento della curva. Mentre le linee blu e nera, rispettivamente distanti dal bordo 25 e 15 mm, rappresentanti le misurazioni più prossime al cilindro in plexiglas, risentono maggiormente dell'influenza della parete, in quanto durante la penetrazione dell'indenter viene limitato parzialmente il riarrangiamento interno della sabbia da parte della parete, andando così a rilevare da parte del macchinario, una forza superiore.

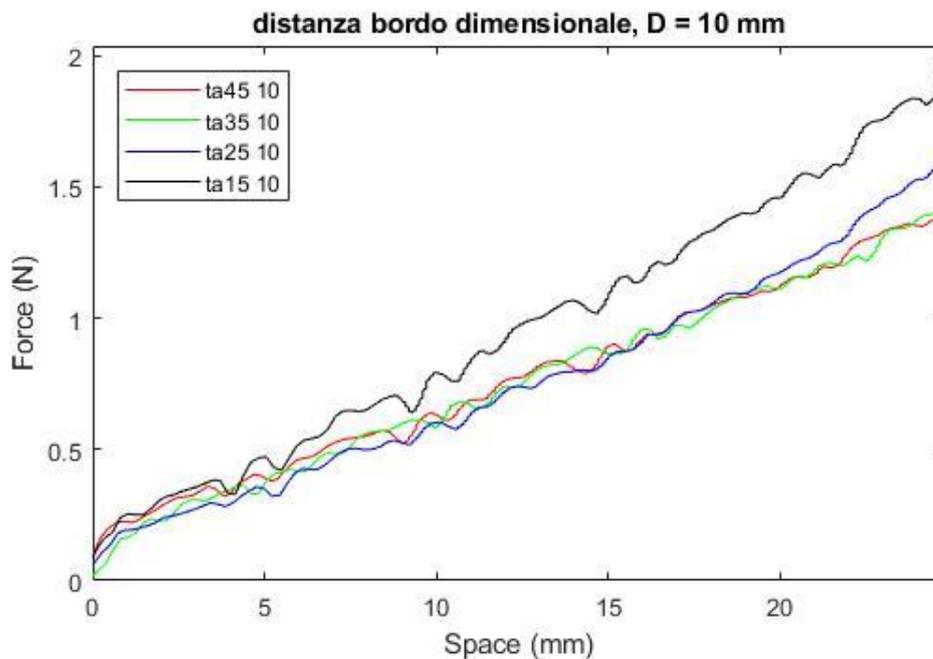


Figura 3.8 *Uno zoom del primo tratto fino a 25 mm della Figura 3.7.*

La Figura 3.8, rappresenta uno zoom della figura precedente, si nota che il tratto fino ai primi 20 mm circa, sia quasi costante per ogni esperimento, ad eccezione di quello che rappresenta la minor distanza dal bordo (linea nera, ovvero 15 mm), che risente immediatamente dell'influenza della parete solida nella riorganizzazione interna della sabbia. Pertanto, nonostante si considerino 20 mm di penetrazione, si è deciso di eseguire le successive analisi fino a 25 mm, per garantire la completezza dei dati, la continuità delle rilevazioni ed ovviare ad alcune possibili problematiche del macchinario.

La stessa metodica è stata applicata anche allo studio con l'indenter più piccolo (diametro base 6 mm).

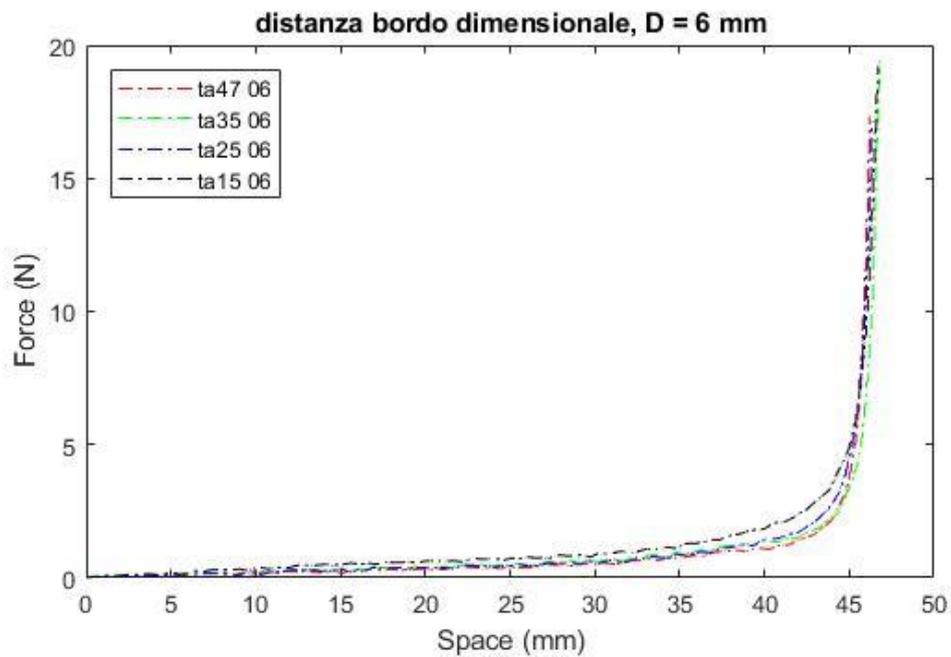


Figura 3.9 Il grafico rappresenta i valori di forza misurati considerando il livello di penetrazione del cilindro (di diametro 6 mm) e i valori in mm di distanza dal bordo (nella leggenda 47,35,25,15).

Si può osservare in Figura 3.9 un grafico molto simile a quello in Figura 3.7 se non che in questo caso le linee tendono unanimamente a collapsare sulla medesima curva grafica, ad eccezione di quella nera (rappresentante l'indentazione più vicina al bordo esterno, ovvero 15 mm). Da queste osservazioni, si può supporre che tali discrepanze dipendano proprio dalla superficie dell'indenter: stiamo parlando di un'area superficiale pari a 28.3 mm^2 , contro i 78.5 mm^2 dell'indenter utilizzato precedentemente che è quindi di circa un terzo più grande. Di conseguenza anche la forza rilevata prima di entrare in contatto con il fondo è minore e, disponendo di un macchinario tarato su un limite massimo di forza rilevata pari a 20 N (il limite di sicurezza), le curve risultano di conseguenza schiacciate. Di seguito, in Figura 3.10, viene riportato uno zoom della zona di maggior interesse, fino a una penetrazione di 25 mm.

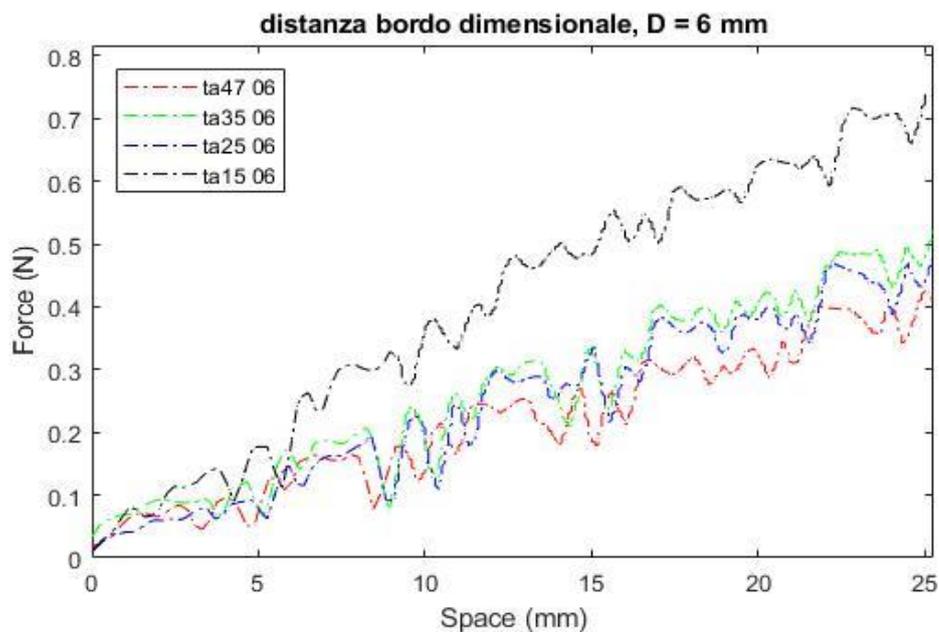


Figura 3.10 *Uno zoom del primo tratto fino a 25 mm della Figura 3.9.*

Si può vedere come le tre curve che compaiono nella zona inferiore abbiano la stessa pendenza, indice dell'ininfluenza della parete nella riorganizzazione interna in seguito alla penetrazione del corpo cilindrico fino a un limite di 15 mm (linea nera) dal bordo. Però, non passa inosservato l'aumento netto di rumore nei dati in confronto a quanto si poteva vedere in Figura 3.8, la causa probabilmente si deve al fatto che il cilindro minore risente maggiormente della granularità del materiale, per questo motivo si è deciso di proseguire solo con l'indenter di diametro 10 mm il quale, si ritiene, possa dare risultati attendibili, che non abbiano bisogno di essere filtrati.

3.2.3 Correlazione peso pendenza

Un altro obiettivo che ci si è preposti, è quello di trovare una correlazione tra la forza rilevata durante i test e la percentuale di umidità presente nelle rispettive prove. Dal momento che si è osservato come aumentando la percentuale di acqua nella sabbia diminuisca il peso del campione a parità di volume e che, al diminuire del peso corrisponda anche una pendenza minore nei grafici forza/spazio riportati di sopra, una volta preparato il campione si è ricercata una possibile correlazione tra il peso e la pendenza delle curve.

Il risultato è rappresentato nel grafico sottostante:

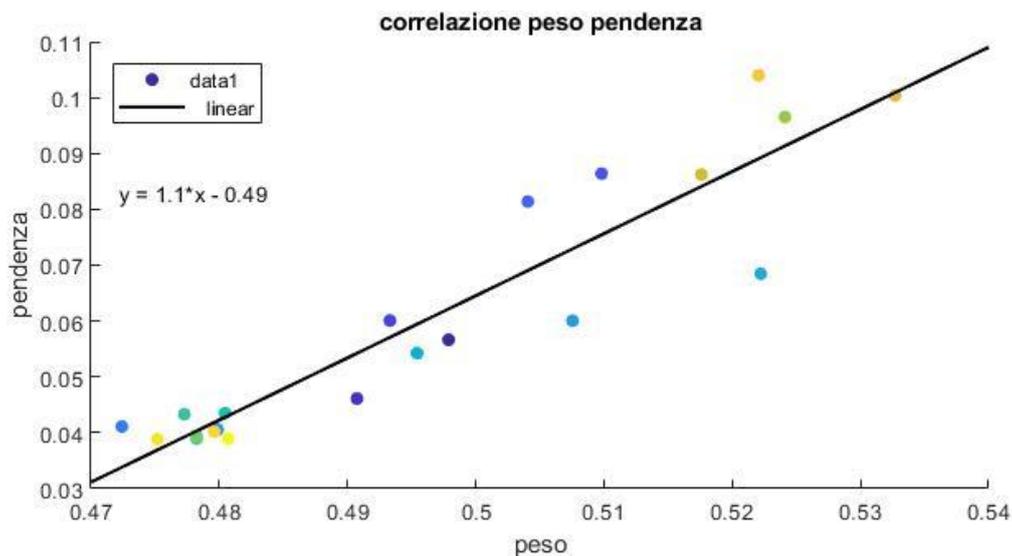


Figura 3.11 *Un'interpolazione grafica tra il peso misurato dei campioni e la pendenza dei grafici forza/spazio ottenuti fin'ora.*

Si può osservare quindi che a parità di volume, un campione più leggero e perciò più ricco di spazi vuoti, corrisponde ad una pendenza della retta minore che indica un incremento del rapporto forza/spazio inferiore; viceversa, per campioni pesanti e quindi con meno spazi liberi, si ha il picco del rapporto forza/spazio molto più marcato.

Riassumendo, mentre il peso dei campioni varia in modo contenuto (si parla di circa 50 grammi, che su una media pesata di 500 g a campione è circa \pm il 5%), la pendenza correlata alla Forza muta in modo netto e, in diversi casi, viene addirittura raddoppiata.

Si è cercato di estrapolare un'equazione da questo grafico, tuttavia non è stato possibile determinare un modello teorico che riproducesse questa correlazione matematica. Si è deciso pertanto di proseguire il lavoro andando a studiare le metodiche per l'impaccamento del campione e le sue variazioni.

3.2.4 Impaccamento

Si pone ora la necessità di riuscire a trovare una tecnica di impaccamento che sia affidabile e, a tale scopo, si è provato a cambiare la maglia dei setacci per facilitare lo scorrimento e l'altezza di riferimento di caduta. Inoltre, dopo il versamento della sabbia, al fine di far collassare i legami interni, si è proposto di urtare ripetutamente il contenitore ai lati o di simulare un'ulteriore caduta dell'intero campione, comprensivo della piastra sottostante, da un'altezza verificata.

Di seguito vengono riportati i risultati più rappresentativi.

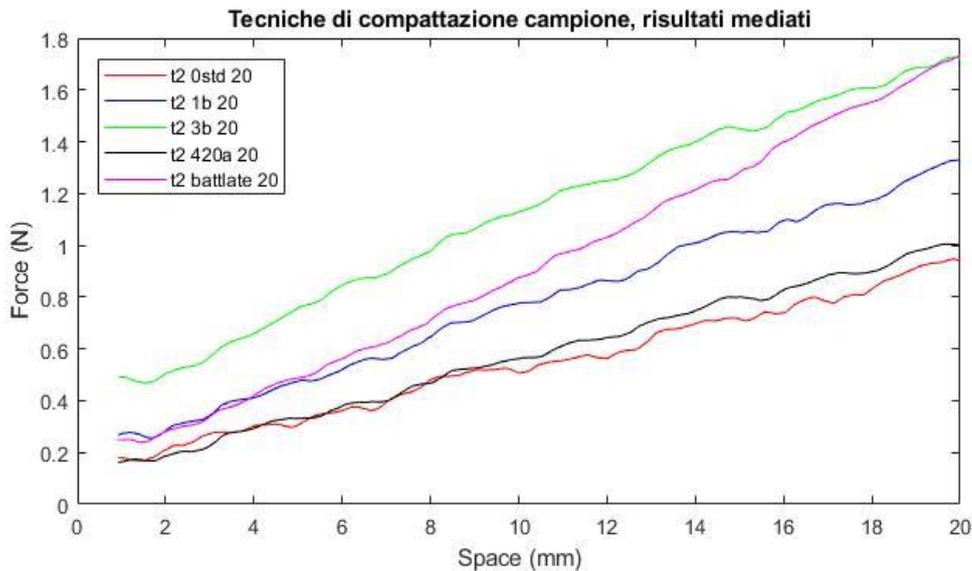


Figura 3.12 *Rappresentazione grafica delle metodiche di compattazione studiate.*

Prendendo come riferimento la linea rossa che rappresenta i nostri test eseguiti nelle condizioni standard, argomentiamo ora i risultati graficamente esposti in Figura 3.12: si nota innanzitutto che la linea nera, che rappresenta un aumento di 8 cm di altezza della caduta iniziale, quindi dell'altezza da setaccio a supporto porta campione, non va ad influire particolarmente sull'esito finale. Il risultato "t2 battlate 20" invece, che riporta la serie ripetuta di urti laterali in più direzioni del campione, mostra come questa tecnica abbia causato un riarrangiamento tale per cui la pendenza della linea è completamente diversa rispetto alle altre, motivo per cui il metodo è stato escluso da ulteriori indagini. Per cui si è deciso di portare avanti nel lavoro di Tesi i modelli riguardanti la caduta dell'intero campione da un'altezza fissata a 2 cm, rappresentati nel grafico da "t2 1b 20" e "t2 3b 20", rispettivamente rappresentanti una caduta e tre cadute: osserviamo infatti che la pendenza delle rispettive curve non varia particolarmente rispetto a quella standard di riferimento.

3.2.5 Cambio supporto per cadute

Per molti esperimenti effettuati fin ora, è stata utilizzata una base in plastica rigida (vassoio) come supporto sopra al tavolo per facilitare la rimozione degli sversamenti di sabbia in eccesso. Tuttavia, ora che si è deciso di adottare la sopraccitata metodologia, quindi di far cadere il campione da un'altezza di 2 cm, questo tipo di supporto è stato ritenuto non più idoneo a svolgere la sua funzione, in quanto si è supposto che la natura del materiale potesse andare ad ammortizzare gli effetti dell'impaccamento mediante caduta. Si è quindi deciso di

provare, per appurare se veramente vi era un'influenza sui dati, a fare un confronto tra il vassoio originario e uno in ferro, perciò molto più rigido. Di seguito il grafico dei risultati ottenuti.

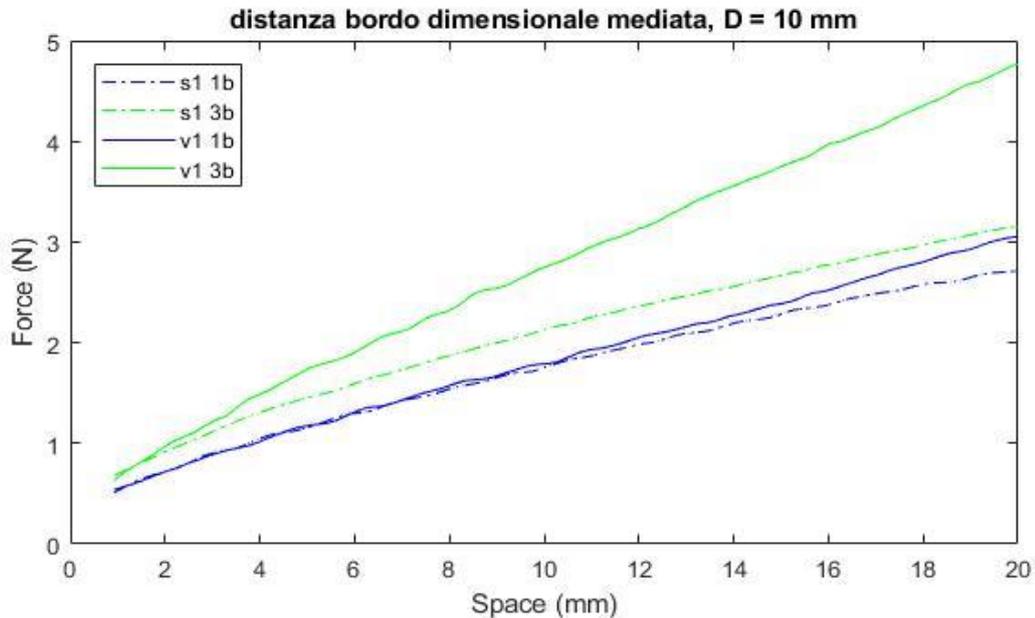


Figura 3.13 Confronto tra vassoio in plastica (linee tratteggiate) e supporto in ferro (linee continue) per la metodica di compattazione tramite caduta.

In Figura 3.13 le linee tratteggiate rappresentano i dati rinvenuti col supporto in plastica, mentre quelle continue i risultati con quello in ferro; le linee verdi raffigurano un'unica caduta e quelle blu invece, tre cadute. Specifichiamo inoltre che i due esperimenti sono stati svolti a un'umidità intrinseca della sabbia dell'1%. Si può facilmente osservare dall'andamento delle curve che i sospetti iniziali siano stati confermati: nonostante partano tutte dal medesimo punto del grafico, durante l'esperimento prendono direzioni diverse e, più specificatamente, le linee continue mantengono pressoché la forma di una retta, mentre quelle tratteggiate risultano maggiormente soggette a curvatura. Per gli esperimenti finali si è pertanto deciso di utilizzare unicamente la base in ferro, considerata infatti maggiormente affidabile.

3.3 Cella di shear

Il test viene applicato per la sabbia ad ogni concentrazione di umidità eseguendo tre ripetizioni per ciascuna misurazione.

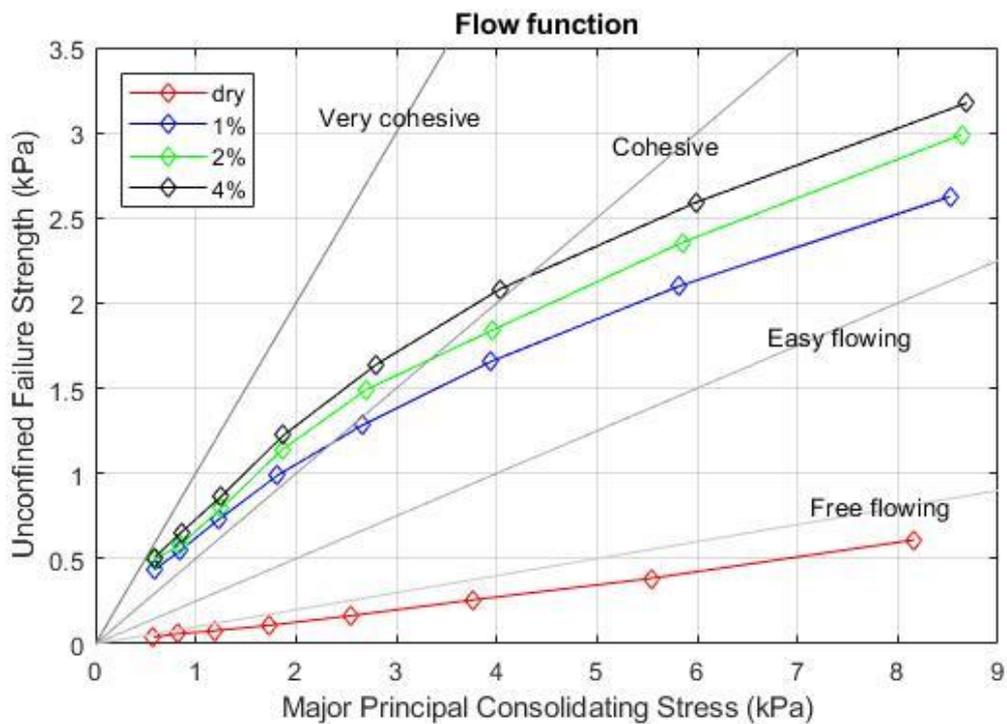


Figura 3.14 Risultati della Flow Function, indicano la scorrevolezza dei campioni.

Si può osservare, in Figura 3.14 come vi sia una marcata differenza di comportamento tra la sabbia bagnata (1%, 2%, 4%) e quella asciutta (dry): mentre il fattore di flusso varia in base allo sforzo applicato sulla sabbia umida, risultando pertanto la sabbia coesiva per sforzi bassi e viceversa facilmente scorrevole per sforzi maggiori, quella secca ha invece la caratteristica di avere un coefficiente della funzione di scorrimento sempre basso. Da questi risultati si è notato da subito buona coesività della sabbia umida, prima conferma che è il campione da indagare.

3.4 Test finale

Arrivati a questo punto, avendo risolto molte delle problematiche, pratiche e teoriche, che affliggevano la metodica di indentazione, si può effettuare il test finale implementando quindi tutte le decisioni prese finora. Ne riportiamo il grafico con i relativi dati interpolati qui di seguito.

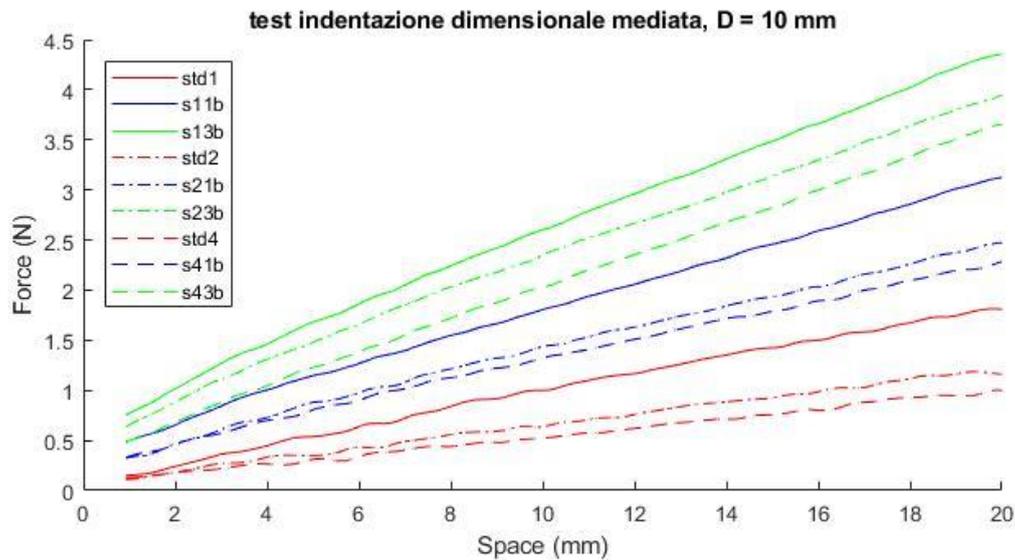


Figura 3.15 Test finale dimensionale, con 0, 1, 3 cadute e 1, 2, 4 % di umidità.

Questa raffigurazione (Figura 3.15) rappresenta tre metodologie applicate in tre differenti casi: le linee rosse rappresentano i campioni semplici, ossia quelli non sottoposti a trattamenti per compattare ulteriormente la sabbia oltre la caduta della stessa da altezza prefissata nella fase di preparazione del campione mediante setaccio; le linee blu si riferiscono invece ad una caduta da 2 cm prima di andare ad appiattire la superficie del contenitore per togliere la sabbia in eccesso; infine le linee verdi considerano tre cadute per ottenere in definitiva una massima compattazione del campione. Il tipo di tratteggio rappresenta invece la quantità di umidità a cui è stato preparato il test: per la linea continua abbiamo l'1%, per la trama "punto-tratto" il 2%, mentre per quella "tratto-tratto" il 4%.

Analizzando inizialmente solo le linee prese come riferimento, ovvero quelle rosse, si può osservare come con l'aumento dell'umidità intrinseca nella sabbia si ottenga una decrescita della pendenza e quindi una diminuzione della forza rilevata dal macchinario: questo fenomeno è dovuto ad una maggior strutturazione interna data dall'aumento di legami capillari i quali causano un maggior porosità nel campione. In particolare, vi è una marcata differenza tra l'umidità dell'1% e le altre, specificando che i risultati della sabbia a secco non sono stati riportati in quanto non ritenuti attendibili per questo esperimento finale. Nonostante ciò, si può poi osservare come la differenza di metodologia per il compattamento della sabbia vada ad influire sulla resistenza della stessa alla penetrazione, indipendentemente però dalla concentrazione di umidità presente in essa; guardando la Figura 3.15 si deduce anche in aggiunta a ciò, che sia un'influenza progressiva.

3.4.1 Caratteristiche rapporto peso-umidità

Se si cerca un modello che permetta di collimare i dati ottenuti, è importante analizzare come si comporta il peso della sabbia nei vari test, parametro che varia in funzione dell'umidità del campione e del metodo di impaccamento a cui questo è stato sottoposto.

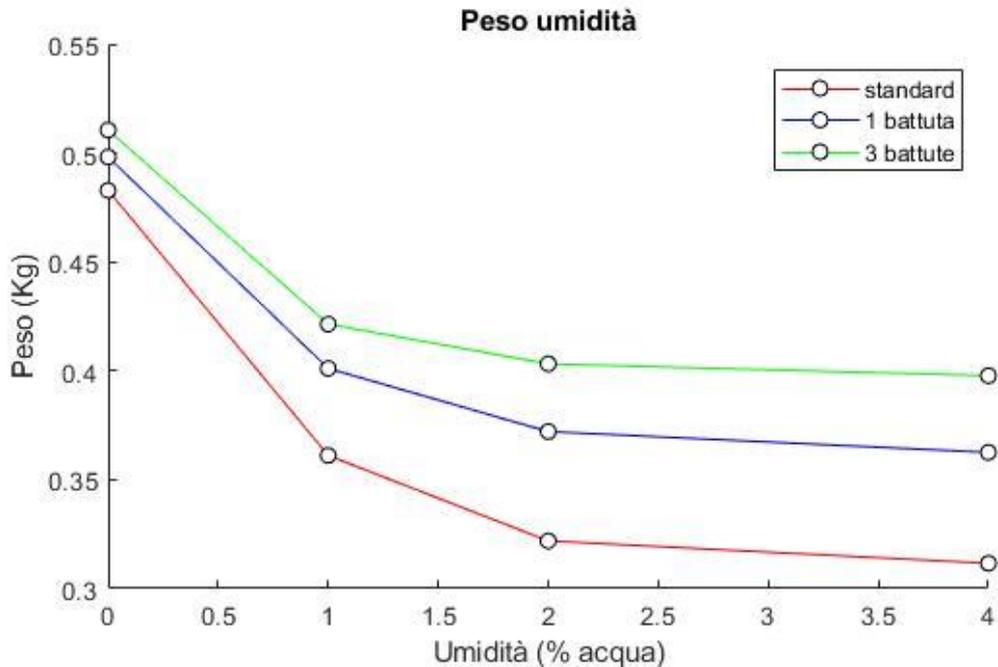


Figura 3.16 Grafico peso/umidità. .

Come si può osservare dalla Figura 3.16, la sabbia asciutta (i tre valori in alto a sinistra) risulta di per sé molto compattata già in fase di preparazione del campione e di conseguenza i metodi di impaccamento hanno un effetto molto minore, non paragonabile a quello che si ha sulla sabbia bagnata. In presenza di umidità invece, il peso medio inizialmente è minore a causa della presenza di legami capillari all'interno del campione, i quali lasciano maggiore spazio all'aria; in seguito alla compattazione però il peso aumenta assai, evidentemente a causa della forza cinetica di caduta che va a riorganizzare i legami creati dall'acqua a discapito dello spazio vuoto all'interno della sabbia, e presenta quindi un gap di crescita importante, senza che però il suo valore massimo raggiunga mai quello della sabbia secca. Il fatto che le tre linee del grafico siano molto simili, tanto da arrivare a sovrapporsi se si effettua una traslazione delle stesse, ci mette sulla buona strada per la ricerca di un modello per la collimazione dei dati.

Passando in rassegna di tutte le marcate differenze rilevate tra la sabbia umida e quella secca finora descritte, si può confermare con certezza l'ipotesi postulata al paragrafo 3.3 e quindi

asseriamo che la sabbia umida, comportandosi come se fosse un materiale coesivo rispetto a quella secca, è il tipo di campione su cui abbiamo deciso di ricercare un modello.

3.4.2 Adimensionalizzare i dati

Prendendo spunto da Kang e Feng (2018) su cui si basava il metodo di adimensionalizzazione descritto nel paragrafo 1.4.5, si è provato ad applicare lo stesso al nostro progetto, come riportato in seguito.

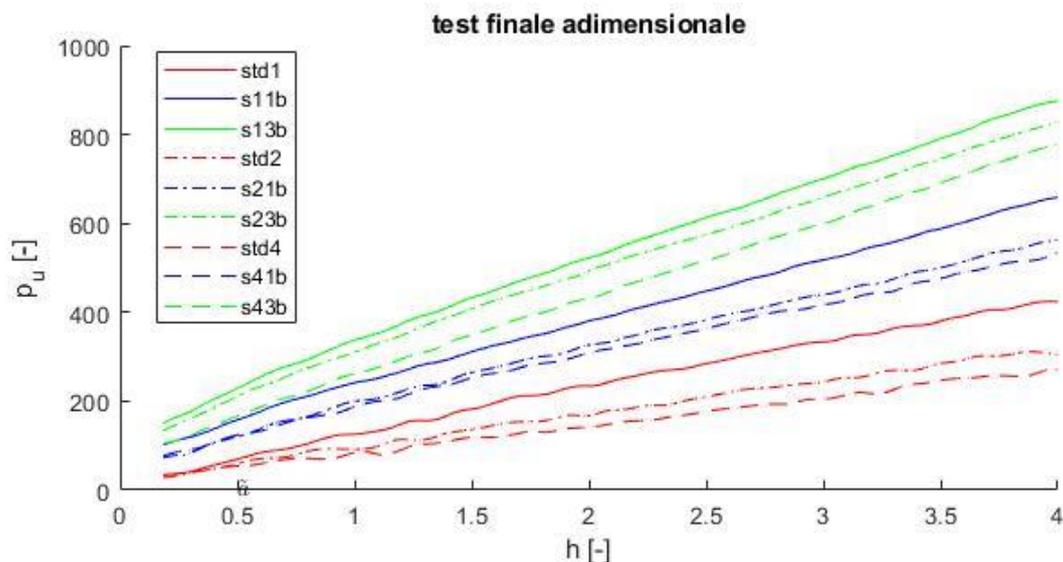


Figura 3.17 Risultati del test finale adimensionalizzati secondo W. Kang, Y. Feng, 2018.

Si può osservare infatti che siamo passati da un grafico dimensionale che poneva come coordinata sull'asse delle ascisse la Forza (N) e in quella delle ordinate lo Spazio percorso (mm), ad una scala adimensionale avente rispettivamente il valore \tilde{p}_u , correlato alla pressione di penetrazione, e \tilde{h} correlato invece alla profondità di penetrazione, descritte meglio nel paragrafo 1.4.5. Risulta un grafico molto simile a quello visto precedentemente in Figura 3.15, solo con linee traslate leggermente poiché il peso varia da un esperimento all'altro, a seconda della modalità di impaccamento e dell'umidità intrinseca, come riportato nel paragrafo 3.4.1.

3.4.3 Modello ideale

Per riuscire a far collassare tutte le rette in un'unica si è cercata una relazione che collegasse la profondità di penetrazione e la forza misurata adimensionalizzate.

La prima equazione permette di trovare innanzitutto la porosità ed è stata ricavata dalla formula di H. Rumph:

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_{int}}\right), \quad (3.1)$$

Dove ρ_b viene calcolato tramite il rapporto tra peso netto e volume del cilindro e ρ_{int} indica la densità intrinseca della sabbia, pari a 2643 Kg/m^3 . Dalla porosità ε si è poi potuta ricercare una possibile formula che potesse raggiungere concretamente l'obiettivo ed è descritta dalla seguente equazione:

$$\tilde{p}_f = \tilde{p}_u \left(\frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2}\right). \quad (3.2)$$

Posti gli esponenti 3 e 2 come i parametri numerici interi migliori, in seguito a diverse prove grafiche.

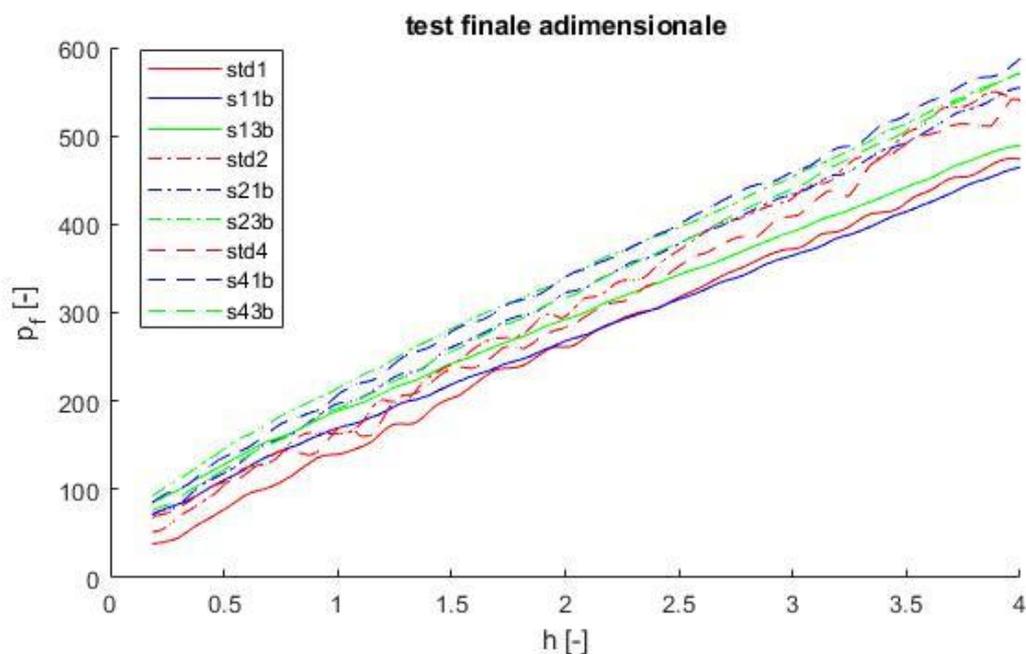


Figura 3.18 Risultati del test finale collineato secondo l'Equazione.3.2.

Si può osservare dal grafico in Figura 3.18 come tutti i segmenti rimangano all'interno di uno stesso range con un certo margine d'errore: in particolare, le linee "tratto-tratto" e "tratto-punto" seguono perfettamente una stessa pendenza, mentre quelle continue tendono ad avere valori mediamente più bassi, in particolare nella parte finale del grafico. Questo fenomeno può essere dato dal fatto che le prime due risultano da grafici ottenuti mediante la medesima tecnica di precompressione del campione, eccetto per il numero di battute; mentre le linee continue rappresentano il campione standard, preparato con la semplice caduta della

sabbia da un'altezza prefissata. L'obiettivo di far collassare tutte le rette su una master curve era correlare le differenze di umidità e battuta che sono intrinsecamente legate al peso misurato e ai dati rilevati dal TEX'AN 200; il risultato, per il mio lavoro di Tesi, è stato raggiunto, tuttavia vi è un margine di miglioramento, la master ha un ampio range di incertezza ed in futuro si potrebbero ricercare modelli più adatti a questi dati.

Conclusioni

L'obiettivo di questo lavoro di Tesi è stato quello di indagare la tecnica dell'indentazione strumentale, come un'alternativa ai metodi tradizionali, per valutare la scorrevolezza della sabbia di Fontainebleau a basse velocità di taglio, per poi paragonare i risultati ottenuti con la cella di shear.

Lo studio è stato condotto attraverso l'analisi di coesione e sforzo di cedimento non confinato, forza misurata, diametro e profondità di penetrazione, prestando particolare attenzione all'effetto dell'acqua, aggiunta a seconda dei rapporti ponderali liquido/solido e alle tecniche di compattazione del campione.

Partendo da un primo utilizzo del Texture Analyzer TEX'AN 200 per precomprimere ed analizzare il campione di sabbia, si sono da subito constatate diverse problematiche del macchinario quali la forza massima di sicurezza troppo bassa per effettuare la precompressione, il range di precisione dei dati che risultavano incompleti se utilizzato un certo diametro per l'indenter e limiti del software come il ritardo nella scrittura dei dati di campionamento. Buona parte del lavoro è stata quindi dedicata alla standardizzazione del metodo, per far sì che il macchinario potesse risultare sufficientemente sistematico nella caratterizzazione tramite rilevazioni penetrometriche.

Sono state poi valutate anche l'influenza delle pareti e del fondo del contenitore sul campione, la scelta del miglior metodo di impaccamento tra quelli disponibili e le differenze di umidità nella compattazione della sabbia durante la sperimentazione finale.

Si sono inoltre condotti esperimenti con la cella di shear per osservare l'effetto dello sforzo di taglio rispetto al contenuto di acqua nella sabbia, così da disporre di un metodo riconosciuto per caratterizzare la polvere in base alla rispettiva percentuale di umidità.

Infine, i valori sperimentali finali sono stati adimensionalizzati secondo un modello presente in letteratura (W. Kang & Y. Feng, 2018) il quale tuttavia, si è rivelato non sufficientemente accurato nella nostra casistica poiché ha manifestato una scarsa correlazione tra i dati; la mancanza di accuratezza deriva dal fatto che nel modello non sono presenti parametri che includono il ruolo delle forze capillari tra il materiale granulare e di conseguenza i valori non riescono a collimare.

Si è deciso pertanto di implementare al modello precedente la teoria di H. Rumpf sulla porosità, andando a ricercare i parametri idonei per la sabbia umida, il quale ha permesso di raggiungere l'obiettivo, anche se con un certo margine d'errore.

Lo scopo iniziale di caratterizzazione della sabbia mediante indentazione ha portato in parte a risultati inattesi, tuttavia si può asserire di aver trovato un modello di standardizzazione in grado di produrre risultati attendibili per le varie concentrazioni di acqua studiate.

Per il futuro si potrebbe proporre questa stessa analisi per un range più ampio di umidità, utilizzare lo stesso modello per la collineazione dei dati con altri metodi di impaccamento, cambiare il materiale granulare oppure ricercare modelli di adimensionalizzazione con un minore margine d'errore.

Con questo mio lavoro di Tesi spero di essere riuscito a fornire delle linee guida per l'utilizzo del Texture Analyzer TEX'AN 200 per future caratterizzazioni di materiali granulari nell'APTLab.

Appendice 1

È stato sviluppato un codice Matlab per l'elaborazione dei dati ottenuti da Texture analyzer TEX'AN 200 e cella di shear. Di seguito vengono riportati le parti più importanti dei quattro script utilizzati.

Dati

```
% Specify the folder where the files live.
myFolder = 'C:\Users\User1\Desktop\particle technology\dati\0312';
% Check to make sure that folder actually exists. Warn user if it doesn't.
if ~isdir(myFolder)
    errorMessage = sprintf('Error: The following folder does not exist:\n%s',
myFolder);
    uiwait(warndlg(errorMessage));
    return;
end
% Get a list of all files in the folder with the desired file name pattern.
filePattern = fullfile(myFolder, '*.R01'); % Change to whatever pattern you
need.
theFiles = dir(filePattern);
Q=[];
for k = 1 : length(theFiles)
for k = 1 : length(theFiles)
    baseFileName = theFiles(k).name;
    fullFileName = fullfile(myFolder, baseFileName);
    fprintf(1, 'Now reading %s\n', fullFileName);
    [filepath,name,ext] = fileparts(theFiles(k).name);
    Q=[Q name];
...
end
```

Media

```
%% Superficie
a=linspace(0,28.6,867)';

pi = 3.14159265358979323846 ;

s10=(0.005^2)*pi; % m^2
s6=(0.003^2)*pi; % m^2

r10=0.005;
r6=0.003;

%% Htau Altezza adimensionale

for k = 1 : length(theFiles)
eval(['h' theFiles(k).name(1:end-4) '= a(29:609)/1000/r10;']);
end

%% densita s

peso=[0.36089,0.35214,0.37041,0.41242,0.3942,0.39662,0.42245,0.41878,0.42296,
0.32082,0.32241,0.32243,0.3693,0.37124,0.37573,0.40572,0.40309,0.40073,0.3122
1,0.30869,0.31399,0.36346,0.36175,0.36239,0.40176,0.39852,0.39295]'
```

```

for k = 1 : length(theFiles)
eval(['rhos' theFiles(k).name(1:end-4) ' = ' num2str(peso(k))
' /(((0.047)^2)*pi*0.047); ']);
end

%% ptilde
for k = 1 : length(theFiles)

eval(['N' theFiles(k).name(1:end-4) '= ' theFiles(k).name(1:end-4) '
(30:610,4)/(s10*( ' num2str(peso(k)) '
/(((0.047)^2)*pi*0.047))*9.81*r10); ']);
end

for k = 1 : length(theFiles)
eval(['e' theFiles(k).name(1:end-4) '= ( 1-( ' num2str(peso(k))
' /(((0.047)^2)*pi*0.047))/2643); ']);
end

for k = 1 : length(theFiles)
eval(['P' theFiles(k).name(1:end-4) '= N' theFiles(k).name(1:end-4) '*(((
e' theFiles(k).name(1:end-4) ')^3)/(1 - e' theFiles(k).name(1:end-4)
')^3); ']);
end

%% Media
for k = 1:3:27
eval(['A = ' theFiles(k).name(1:end-5) 'a(30:610,4); '])
eval(['B = ' theFiles(k).name(1:end-5) 'b(30:610,4); '])
eval(['C = ' theFiles(k).name(1:end-5) 'c(30:610,4); '])
D=[A';B';C'];
M=mean(D);
N=M';
eval(['L' theFiles(k).name(1:end-5) '= N; '])
end

for k = 1:3:27
eval(['A = P' theFiles(k).name(1:end-5) 'a; '])
eval(['B = P' theFiles(k).name(1:end-5) 'b; '])
eval(['C = P' theFiles(k).name(1:end-5) 'c; '])
D=[A';B';C'];
M=mean(D);
N=M';
eval(['M' theFiles(k).name(1:end-5) '= N; '])
end

```

Grafici

```

hold off
a=linspace(0,28.6,867)';
figure(11)
hold on
% grid on
plot(a(29:609),v10std1a(30:610,4), '-r')
hold on
plot(a(29:609),v10std1b(30:610,4), '-.r')
hold on
plot(a(29:609),v10std1c(30:610,4), '--r')
hold on
plot(a(29:609),v11b1a(30:610,4), '-b')
hold on

```

```

plot(a(29:609),v11b1b(30:610,4),'-.b')
hold on
plot(a(29:609),v11b1c(30:610,4),'--b')
hold on
plot(a(29:609),v13b1a(30:610,4),'-g')
hold on
plot(a(29:609),v13b1b(30:610,4),'-.g')
hold on
plot(a(29:609),v13b1c(30:610,4),'--g')
hold on
title('test indentazione dimensionale, D = 10 mm')
legend('std1a','std1b','std1c','s11ba','s11bb','s11bc','s13ba','s13bb','s13bc')
xlim([0 20]),ylim([0 1])
xlabel('Space (mm)'),ylabel('Force (N)')

```

...

Celladishear

```

fdry=xlsread('...');
f2= xlsread('...');
f4= f1= xlsread('...');
xlsread('...');
c1=[0,0;10,1];
c2=[0,0;10,2.5];
c3=[0,0;8,4];
c4=[0,0;4,4 ];

figure(3)
grid on
plot(fdry(2:9,3),fdry(2:9,4),'r-d')
hold on
plot(f1(2:9,3),f1(2:9,4),'b-d')
hold on
plot(f2(2:9,3),f2(2:9,4),'g-d')
hold on
plot(f4(2:9,3),f4(2:9,4),'k-d')
hold on
plot(c1(1:2,1),c1(1:2,2),'-','Color',[0.8 0.8 0.8])
hold on
plot(c2(1:2,1),c2(1:2,2),'-','Color',[0.7 0.7 0.7])
hold on
plot(c3(1:2,1),c3(1:2,2),'-','Color',[0.6 0.6 0.6])
hold on
plot(c4(1:2,1),c4(1:2,2),'-','Color',[0.5 0.5 0.5])
hold on
title('Flow function')
legend('dry','1%','2%','4%')
xlabel('Major Principal Consolidating Stress (kPa)'),ylabel('Unconfined Failure Strength (kPa)')
xlim([0 9]),ylim([0 3.5])

```


Nomenclatura

a	=	<i>rappresenta l'effetto dei dipoli</i>
A	=	<i>costante di Hamaker</i>
A	=	<i>area (m²)</i>
b	=	<i>rappresenta l'effetto sterico</i>
C	=	<i>coesione per lo sforzo di taglio</i>
C_w	=	<i>coesione alla parete per lo sforzo di taglio</i>
d	=	<i>diametro imboccatura imbuto</i>
d_{50}	=	<i>granulometria effettiva 50%</i>
D_a	=	<i>diametro della base conica per un imbuto</i>
d_g	=	<i>diametro medio granuli (m)</i>
d_p	=	<i>diametro medio delle particelle</i>
E	=	<i>modulo di Young</i>
E	=	<i>energia di attrazione tra due atomi/particelle</i>
ff	=	<i>fattore di flusso</i>
F	=	<i>forza di Van der Waals</i>
F	=	<i>forza di resistenza alla penetrazione</i>
F_{el}	=	<i>forza elettrostatica</i>
g	=	<i>forza gravitazionale</i>
H	=	<i>distanza tra due atomi o molecole</i>
h	=	<i>profondità di penetrazione strumentale</i>
k	=	<i>costante di Young-Laplace</i>
P	=	<i>la pressione</i>
p_u	=	<i>pressione media</i>
q_i	=	<i>densità atomica i-esima (atomi per cm³)</i>
R	=	<i>costante universale del gas</i>
R	=	<i>raggio (m)</i>
R_i	=	<i>raggio indenter (m)</i>
S	=	<i>area sezione cilindro indenter (m²)</i>
T	=	<i>temperatura</i>
T	=	<i>resistenza alla trazione</i>
v_i	=	<i>velocità d'impatto</i>
V_i	=	<i>volume i-esimo</i>
V_m	=	<i>il volume molare del gas (m³)</i>
W_{H_2O}	=	<i>peso acqua (g)</i>
W_{Sand}	=	<i>peso sabbia (g)</i>
x	=	<i>diametro ridotto</i>

Lettere greche

α_r	=	<i>angolo di riposo</i>
γ	=	<i>velocità di deformazione</i>
γ^*	=	<i>velocità di taglio adimensionale</i>
γ_s	=	<i>tensione superficiale (N/m)</i>

ε	=	<i>costante di elettrica del materiale</i>
ε	=	<i>allungamento</i>
λ_{ij}	=	<i>costante di London tra due atomi o molecole</i>
μ	=	<i>coefficiente d'attrito</i>
μ_w	=	<i>coefficiente di attrito alla parete</i>
π	=	<i>pi greco</i>
ρ_b	=	<i>densità di "bulk"</i>
ρ_t	=	<i>densità "tapped"</i>
ρ_s	=	<i>densità del materiale granulare</i>
σ	=	<i>sforzo normale</i>
σ_1	=	<i>stress principale maggiore</i>
σ_i	=	<i>densità di carica della particella i-esima</i>
σ_c	=	<i>resistenza non confinata</i>
τ	=	<i>Tensione di taglio</i>

Bibliografia

- Amidon, G. E., P. J. Meyer e D. M. Mudie (2017). Particle, Powder, and Compact Characterization. *Developing Solid Oral Dosage Forms*, 271-293.
- Artoni, R., Loro, G., Richard, P., Gabrieli, F. e Santomaso, A. C., (2019). Drag in wet granular materials.
- Brookfield Powder Flow Tester: Operating Instruction.
- Delfosse-Ribay, E., Djeran-Maigre, I., Cabrillac, R., e Gouvenot, D. (2004). Shear modulus and damping ratio of grouted sand. *Soil Dynamics and Earthquake Engineering*, 461–471.
- Harnby, N. (2001). The mixing of cohesive powders. *Mixing in the process Industries*, Ch. 5, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Holdich, R.G., (2002). *Fundamentals of Particle Technology*. Midland Information Technology and Publishing, Shepshed, Leicestershire, U.K. 99-112.
- Israelachvili, J. N. (2011). *Van der Waals Forces between Particles and Surfaces. Intermolecular and Surface Forces*, 3rd edition, 253-289.
- Jenike, A. W. (1964). *Storage and flow of solids*. Engng. Exp. Station, Bull. No. 123, Univ. Utah, Salt Lake City.
- Kang, W., Feng, Y., Liu, C. e Blumenfeld, R., (2018). Archimedes' law explains penetration of solids into granular media. *NATURE COMMUNICATIONS* | (2018) 9:1101.
- Lee-Desautels, R. (2005). *Theory of Van der Waals Forces as Applied to Particulate Materials*. Educ. Reso. for Part. Techn.
- Peleg, M., M. D. Normand and M. G. Corradini (2010). Interactive software for calculating the principal stresses of compacted cohesive powders with the Warren-Spring equation. *Powder Technology*, 197, 268-273.
- Rhodes, M., (2007). *Introduction to Particle Technology*. Second Edition. Jhon Wiley & Sons, Ltd. 265-278.
- Rumpf, H., (1975). *Particle Technology*. Chapman and hall. 45-55.
- Santomaso, A. C. (2017). *Appunti delle lezioni*.
- Schaeffer, D. G. (1987). Instability in the evolution equations describing incompressible granular flow. *Journal of differential equations*, 66, 19-50

- Schulze, D. (2008). *Powders and Bulk Solids - Behavior, Characterization, Storage and Flow*, 1st edition, Springer Berlin Heidelberg.
- Seville, J. and C.-Y. Wu (2016). *Particle Technology and Engineering - An Engineer's Guide to Particles and Powders: Fundamentals and Computational Approaches*.
- Tardos, G. I., S. McNamara and I. Talu (2003). Slow and intermediate flow of a frictional bulk powder in the Couette geometry. *Powder Technology*, 131, 23-39.
- Texture analyzer TEX'AN 200: manuale tecnico.
- The European Pharmacopoeia, 7 th edition (2010). Bulk density and tapped density of powders. 305-308.
- Zafar, U., C. Hare, A. Hassanpour and M. Ghadiri (2017). Ball indentation on powder beds for assessing powder flowability: Analysis of operation window.

Ringraziamenti

A conclusione di questo percorso, desidero menzionare tutte le persone, senza le quali questo lavoro di tesi non esisterebbe nemmeno.

In primis, un ringraziamento speciale al mio relatore Santomaso Andrea, per la sua immensa pazienza, per i suoi indispensabili consigli e per le conoscenze trasmesse durante tutto il percorso di stesura dell'elaborato.

Un grande ringraziamento a mia madre e mio padre che, con il loro instancabile sostegno, sia morale che economico, mi hanno permesso di arrivare a questo traguardo.

Ringrazio Rachele per avermi trasmesso la sua forza e la sua determinazione. Grazie per tutto il tempo che mi hai dedicato e per aver sempre creduto in me.

Ringrazio tutti i miei amici. Ci siamo sempre sostenuti a vicenda, nella buona e nella cattiva sorte, sia nei momenti di gioia e soddisfazione, sia durante le fatiche e lo sconforto che hanno caratterizzato il nostro percorso. Un grazie speciale a Giulia ed Enrico che hanno saputo supportarmi e sopportarmi da sempre.

Infine, questo traguardo lo dedico a me. Che nonostante tutto, nonostante tutti, sono qui, resiliente e resistente, una bandiera controvento, un pesce contro corrente. Questo traguardo lo dedico a me, che ce la faccio sempre, nonostante a volte, abbia pensato di non farcela.

Vi voglio bene.

Eugenio