

Università Politecnica delle Marche



Facoltà di Ingegneria

Corso di Laurea Triennale in Ingegneria Civile e Ambientale

**Scarti di compositi termoindurenti fibrorinforzati:  
tecnologie per la valorizzazione delle fibre di  
carbonio**

**Valorising carbon fiber-reinforced composite waste**

Laureanda: Pasquini Beatrice

Relatrice: Prof.ssa Giosuè Chiara

Corelatrice: Prof.ssa Ruello Maria Letizia

Anno Accademico 2018 – 2019

# INDICE

<b>1. <u>I materiali compositi</u></b> .....	<b>5</b>
1.1. Generalità .....	5
1.2. Il concetto di anisotropia .....	6
1.3. La classificazione dei compositi.....	7
1.3.1. I compositi particellari .....	7
1.3.2. I compositi fibrosi .....	8
1.4. Generalità sulle matrici .....	9
1.4.1. Funzione della matrice .....	9
1.4.2. Tipi di matrice .....	9
1.5. Generalità sulle fibre .....	11
1.5.1. Funzione delle fibre .....	11
1.5.2. Concetto di lunghezza critica.....	12
1.5.3. Tipi di fibre .....	12
<b>2. <u>Termoindurenti rinforzati con fibre in carbonio</u></b> .....	<b>14</b>
2.1. Fibre di carbonio .....	14
2.1.1. Tipi di fibre di carbonio e proprietà.....	14
2.1.2. Monoscocca e full carbon .....	15
2.1.3. Produzione delle fibre di carbonio .....	15
2.1.4. Nanotubi di carbonio .....	17
2.2. Resine termoindurenti.....	18
2.2.1. Tipologie resine termoindurenti.....	19
2.3. Campi di applicazione .....	21
<b>3. <u>Il riciclo dei compositi</u></b> .....	<b>23</b>
3.1. Riutilizzo dei materiali compositi.....	23

3.1.1. Esempi di riutilizzo .....	23
3.2. Classificazione del riciclo.....	23
3.3. Riciclo di compositi termoindurenti.....	24
3.4. Principali tecnologie di riciclo .....	25
4. <u>Descrizione dell'indagine</u> .....	29
4.1. Metodologia .....	29
4.2. Brevetti .....	29
4.3. Obiettivo.....	31
5. <u>Studio degli effetti ambientali</u> .....	33
5.1. Punti deboli .....	33
5.2. Degradazione delle proprietà .....	33
5.3. Weathering .....	36
5.3.1. Natural weathering.....	36
5.3.2. Accelerated natural weathering .....	36
5.3.3. Artificial weathering .....	37
5.4. Esposizione UV (Q-UV) .....	37
5.5. Foto-ossidazione .....	38
5.5.1. Radiazione UV.....	38
6. <u>Soluzione proposta</u> .....	41
6.1. Introduzione .....	41
6.2. Studi sperimentali.....	41
6.3. Unità di triturazione.....	44
6.4. Unità di separazione .....	45
6.5. Conclusione.....	46
7. <u>Economia Circolare</u> .....	47
7.1. Definizioni.....	47
7.2. Principi .....	47

7.3. L'Europa.....	48
8. <u>Il questionario</u> .....	49
8.1. Lo scopo.....	49
8.2. La formulazione del questionario.....	49
<u>Bibliografia e sitografia</u> .....	51

# CAPITOLO 1: I MATERIALI COMPOSITI

## 1.1. GENERALITA'

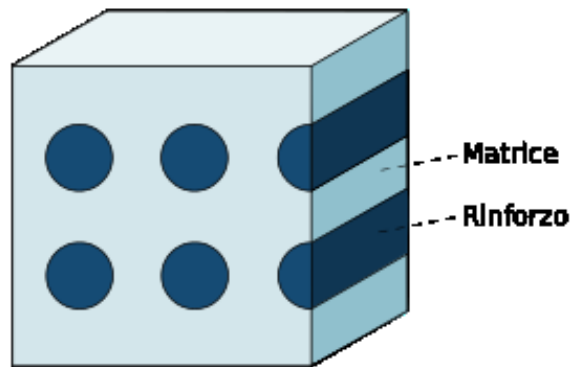
I materiali compositi nascono dalla necessità di soddisfare determinate proprietà in un unico materiale, si tratta di una combinazione di almeno due componenti tra loro chimicamente differenti, con proprietà significativamente diverse e un'interfaccia di separazione, in modo tale che dall'unione risultino i vantaggi dei vari materiali a discapito dei punti deboli.

Tale accoppiamento può essere studiato sia a livello macroscopico che microscopico. Nel primo caso il composito è studiato nella sua visione "globale" e la struttura è considerata macroscopicamente omogenea. Nel secondo invece si considera il materiale come non omogeneo, le fasi sono considerate singolarmente omogenee e vengono valutate le caratteristiche che derivano dalle mutue interazioni.

In generale si distinguono quattro fasi in un materiale composito:

1. la matrice: è il costituente continuo che, bloccando il rinforzo, ne assicura la coesione, gli trasferisce il carico esterno e lo protegge dai fattori ambientali, dall'usura e da eventuali azioni meccaniche di taglio;
2. il materiale di rinforzo: viene aggiunto sotto forma di fibre lunghe, fibre corte o particelle, è il costituente che migliora le caratteristiche dove la matrice è più carente;
3. l'interfaccia: la zona di contatto tra il materiale di rinforzo e la matrice, è sede di particolari interazioni chimico-fisiche, fondamentali per il trasferimento di carico tra matrice e rinforzo;
4. le porosità: sono delle piccole imperfezioni dovute all'incompleta infiltrazione della matrice negli spazi tra le fibre e possono venire a formarsi dato che l'accoppiamento di tipo meccanico è soggetto ad imperfezioni.

Figura 1.1 – Materiale composito



## 1.2 IL CONCETTO DI ANISOTROPIA

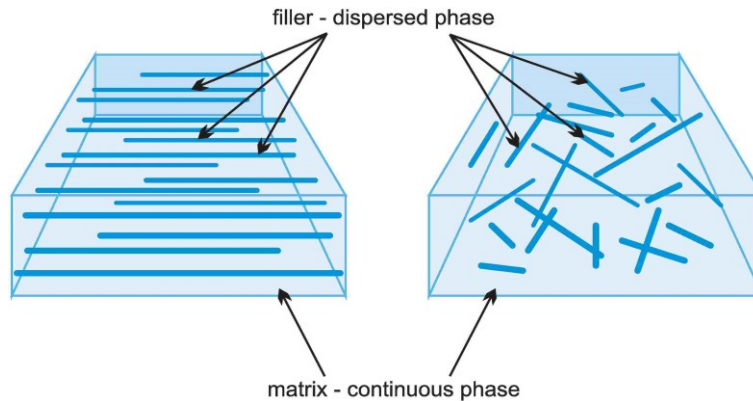
La meccanica dei solidi metallici si basa sul concetto di isotropia ed elasticità. In particolare per isotropia si intende la proprietà d'indipendenza dalla direzione da parte di una grandezza definita nello spazio. Ossia le proprietà meccaniche di un punto non variano al variare delle direzioni secondo cui esse sono considerate. Per i materiali compositi ciò non è sempre verificato e dipende principalmente dal tipo di rinforzo considerato.

Si distinguono infatti due casi (Figura 1.2):

1. rinforzo particellare o fibroso orientato a caso, in cui le proprietà possono considerarsi macroscopicamente isotrope. Infatti se una singola particella di rinforzo avrà una direzione lungo cui le proprietà meccaniche sono massime, ne esisterà un'altra con direzione preferenziale differente alla precedente;
2. rinforzo con fibre continue unidirezionali o discontinue allineate, in cui le proprietà si considerano macroscopicamente anisotrope. Sarà presente in questo caso una sola direzione che identifica le proprietà meccaniche massime per tutti i punti del materiale.

Quindi, nella progettazione con materiali compositi, bisogna tener conto di una diversa risposta da parte del materiale in base a come è disposto in esso il rinforzo e la sollecitazione subita.

Figura 1.2 - Composito isotropo e anisotropo a confronto



## 1.3 LA CLASSIFICAZIONE DEI COMPOSITI

La metodologia principale per classificare i materiali compositi è quella di suddividerli in base al meccanismo di resistenza, strettamente legato alla forma ed all'orientamento del rinforzo. Si distingueranno così i "compositi rinforzati con particelle" dai "compositi rinforzati con fibre".

### 1.3.1 I COMPOSITI PARTICELLARI

In questi compositi (Figura 1.3a) le particelle hanno in genere lo scopo di migliorare la resistenza all'usura, la durezza superficiale, la lavorabilità, la resistenza alle elevate temperature e le dilatazioni termiche. Tuttavia la presenza di particelle, anche se molto resistenti, non contribuisce, in genere, a migliorare significativamente le caratteristiche meccaniche del composito, a differenza di quanto si verifica invece nei compositi fibrosi in cui la quasi totalità del carico esterno è sopportato dalle fibre. Infatti, la presenza di particelle dure in una matrice fragile può dare luogo a fenomeni locali di concentrazione delle tensioni compromettendo la resistenza meccanica del composito. Inoltre, nel caso di frattura, la presenza di particelle dure e resistenti non ostacola efficacemente la propagazione di eventuali cricche e difetti [1].

### 1.3.2 I COMPOSITI FIBROSI

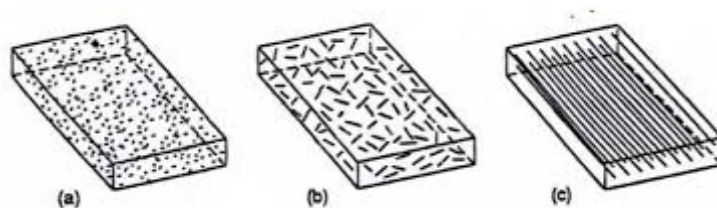
In questo caso il rinforzo è costituito da fibre che possono avere una lunghezza pari a quella del composito considerato (fibre lunghe o continue, Figura 1.3c), oppure essere corte (fibre discontinue, Figura 1.3a). Anche l'orientazione delle fibre può essere diversa, e differenzia in modo marcato le proprietà del composito che si viene a formare.

Sperimentalmente si può osservare che la resistenza di un dato materiale aumenta significativamente se esso viene prodotto in fibre sottili, le quali risultano le più utilizzate nelle costruzioni meccaniche. Il loro successo è strettamente legato agli elevati rapporti “resistenza/peso” (resistenza specifica) e “rigidezza/peso” (modulo specifico) insieme alla possibilità di variare in dipendenza dalle proprie esigenze il grado di anisotropia intervenendo, ad esempio, sulla concentrazione e sull'orientamento del rinforzo.

L'elevata resistenza specifica dei compositi fibrosi è essenzialmente legata alla elevata resistenza delle fibre ed al basso peso di fibre e matrice.

Nel caso si voglia ottenere un composito a fibre lunghe isotropo si può ricorrere ai compositi laminati: diversi fogli di materiale composito incollati l'uno sull'altro, sfalsando di volta in volta l'orientazione delle fibre con il foglio presente sopra, in modo da creare un'isotropia totale del materiale [2].

Figura 1.3 - Tipi di rinforzi





## 1.4 GENERALITA' SULLE MATRICI

Come descritto sopra, la parte continua di un materiale composito è definita matrice anche se ciò non implica che essa sia il costituente maggioritario.

### 1.4.1 FUNZIONE DELLA MATRICE

La matrice assolve a differenti funzioni all'interno di un materiale composito:

1. collegamento tra le fibre, cioè tiene le fibre stabili nella loro posizione. Ciò è importante nel caso in cui si voglia dare una direzione preferenziale alle proprietà meccaniche;
  2. mantenere le fibre separate. Spesso le fibre sono composte da materiali con comportamento fragile a rottura. Ciò implica che se tutte le fibre fossero attaccate tra loro, anche il composito risentirebbe di un comportamento fragile;
  3. protezione delle fibre dall'ambiente circostante nel caso di ambienti corrosivi o ossidanti. Le fibre, non essendo a contatto diretto con l'ambiente, non risentono direttamente degli ambienti aggressivi;
  4. bloccaggio di eventuali cricche insorte nelle fibre nel caso di matrici più deformabili delle fibre.
- Infatti, nel caso in cui sia presente una tensione che porti a rottura le fibre ma non la matrice, il composito continua a restare integro [3].

### 1.4.2 TIPI DI MATRICE

Generalmente le matrici vengono suddivise in organiche (o polimeriche) e non organiche.

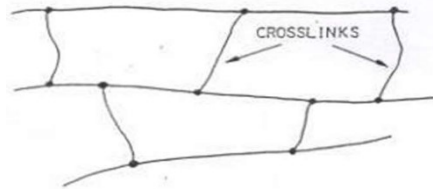
Le matrici polimeriche sono senza dubbio le più note e diffuse sia per le loro modalità di applicazione alla portata anche di coloro che non dispongono di tecnologie sofisticate, che dei costi abbastanza bassi. A loro volta si possono suddividere in termoindurenti, termoplastiche e bio-matrici; mentre le non organiche in metalliche, ceramiche e vetrose.

Le matrici termoindurenti sono le più diffuse, il loro impiego consiste nell'impregnare le fibre con dei pre-polimeri liquidi che poi reagiscono con un indurente che trasforma la matrice in solida.

Perciò con il nome di termoindurenti si indica una vasta schiera di materiali polimerici che hanno in comune la proprietà di divenire infusibili ed insolubili dopo essere stati portati a fusione e successivamente raffreddati. Tale caratteristica deriva dalla formazione a livello molecolare, dopo la prima fusione, di un reticolo tridimensionale tenuto insieme da forti legami covalenti i quali rendono irreversibile il processo.

In generale, le matrici termoindurenti sono fragili e non risultano avere una deformabilità apprezzabile.

*Figura 1.4 - Struttura polimeri termoindurenti*



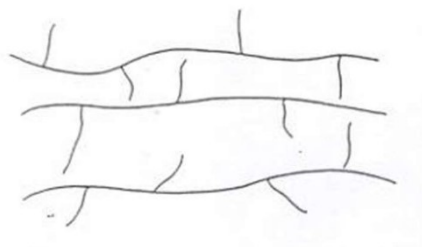
Le matrici termoplastiche non presentano il fenomeno di reticolazione. Derivano da polimeri lineari o poco ramificati con elevato peso specifico, che una volta formati possono essere rifusi e riformati. Con queste proprietà sono più deformabili e meno fragili rispetto alle termoindurenti. La matrice termoplastica viene iniettata allo stato fuso in modo da riempire gli spazi tra le fibre del materiale composito da formare.

I polimeri termoplastici si suddividono in:

1. polimeri amorfi, cioè privi di un ordine a lungo raggio.
2. Polimeri semicristallini, ossia polimeri in cui alcune molecole, durante la fase di sintesi, riescono a disporsi in modo ordinato, formando delle regioni cristalline. Un polimero non risulterà mai essere completamente cristallino, ed avrà sempre un certo grado di amorfismo.

Per le matrici termoplastiche la deformazione massima è molto elevata e il comportamento generale è elastoplastico. Esse sono però utilizzate a temperature inferiori rispetto alle termoindurenti. Le principali matrici termoplastiche sono le polipropileniche (PP), poliammidiche, policarbonatiche e polieter-eter-chetoniche (PEEK).

*Figura 1.5 - Struttura polimeri termoplastici*



Le matrici bio, meglio note come bioresine sono ottenute da scarti dell'industria agroalimentare e destinate al mercato dei poliuretani e dei materiali compositi. Esse sono comunque sempre resine e quindi facenti parte delle matrici termoindurenti o termoplastiche, con la differenza che posseggono un contenuto di carbonio da fonte rinnovabile al 95% anziché da fonte fossile.

Le matrici metalliche trovano applicazioni solo in pochi campi (principalmente aerospaziale). Nel creare compositi con queste matrici infatti si riscontrano numerosi problemi, di cui il principale è legato alla temperatura di formazione del composito, infatti la matrice deve essere fluida quando avviene l'immissione del rinforzo, per questo si ha difficoltà a creare un'uniforme distribuzione delle fibre ed un loro perfetto allineamento. Inoltre una lavorazione ad alte temperature può dar luogo a depositi intermedi che danneggiano le fibre.

Le matrici ceramiche hanno come principale difetto quello di essere fragili. Tuttavia i legami covalenti o ionici parzialmente covalenti che legano gli atomi di questi materiali sono estremamente forti, di conseguenza essi generalmente hanno un'alta refrattarietà ed inerzia chimica, un alto modulo elastico ed una notevole durezza. Lo scopo è quello di creare compositi con questi tipi di matrici inserendo rinforzi che ne aumentino la tenacità a frattura. Anche in questo caso si ha una difficoltà nella formazione: la matrice non può essere portata allo stato fuso perché o si decompone prima o le sue temperature di fusione sono tanto alte da farla reagire con la fase tenacizzante. L'unico mezzo per densificare la matrice è dunque il processo di sinterizzazione. Questo implica che si deve partire da delle polveri alle quali va aggiunta una seconda fase che molto spesso è costituita da particelle con dimensioni di diversi micron e con forme allungate [4].

## **1.5 GENERALITA' SULLE FIBRE**

Andrò ad approfondire solo il rinforzo di tipo fibroso poichè è il rinforzo di cui andrò a trattare le differenti caratteristiche.

### **1.5.1 FUNZIONE DELLE FIBRE**

Il ruolo fondamentale dei rinforzi nei materiali compositi è quello di incrementarne le proprietà meccaniche, in particolare resistenza e rigidità. Le fibre possono essere presenti singolarmente o

no: in questo caso le si trova concentrate in un fascio (roving) che ne contiene varie centinaia arrotolate oppure attorcigliate a trefolo ed avvolte.

Le proprietà meccaniche delle fibre sono generalmente migliori di quelle della matrice che le contengono, quindi le proprietà del composito che si otterrà dipenderanno principalmente dalle fibre stesse.

Le fibre offrono un contributo diverso in base a:

1. le proprietà di base della fibra;
2. l'interazione tra superfici fibra/resina;
3. la quantità di fibra nel materiale;
4. l'orientamento delle fibre nel materiale composito.

### **1.5.2 CONCETTO DI LUNGHEZZA CRITICA**

Una fibra si dice lunga se contribuisce in maniera massima a migliorare le caratteristiche meccaniche del composito dove è impiegata, ossia tanto più grande è lo sforzo che riesce ad assorbire. Nel caso non si riesca a trasferire carico alle fibre fino ad assegnare loro lo sforzo massimo si parla di fibre corte.

Una qualsiasi fibra che subisce una deformazione, si deformerà con il proprio modulo elastico. Ipotizzando una forte adesione fibre/matrice, anche la matrice dovrà deformarsi della stessa quantità, sebbene abbia un modulo elastico sicuramente diverso (solitamente la deformazione della matrice tenderebbe ad essere maggiore). Tale situazione induce uno sforzo di taglio nell'interfaccia ed è questo che trasmette il carico sulle fibre, il quale risulterà massimo verso il centro e nullo alle estremità. Lo sforzo è quindi lineare rispetto alla distanza dalle estremità, raggiungendo un massimo al centro; una frazione della lunghezza della fibra sarà sollecitata tutta al massimo dello sforzo. Man mano che il carico assegnato alle fibre cresce, la frazione di fibra sollecitata al massimo sforzo diminuisce in estensione.

Perciò, per lunghezza critica si intende la minima lunghezza della fibra per ottenere un trasferimento di carico dalla matrice che può portare alla rottura della fibra stessa almeno in una sua sezione [2].

### **1.5.3 TIPI DI FIBRE**

Come anticipato, le fibre le possiamo distinguere in lunghe o corte, in base a quanto esse riescono ad assorbire gli sforzi associati al composito.

Una seconda classificazione dipende dalla natura stessa delle fibre che contribuisce in maniera significativa alle proprietà del composito.

Distinguiamo quindi:

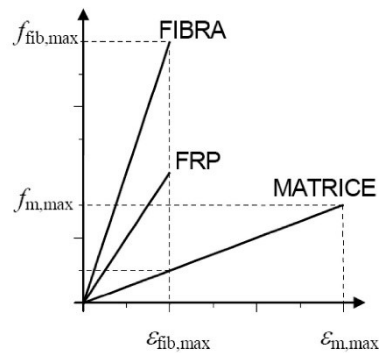
1. fibre amorfe: principalmente vetro, e quindi di natura fragile, con ottima resistenza meccanica, basso costo, buona tenacità, basso modulo elastico, media densità;
2. fibre policristalline: principalmente carbonio e graffite, dotate di ottima resistenza meccanica, alto costo, bassa tenacità, alto modulo elastico, bassa densità;
3. fibre organiche: ossia carbonio, aramidiche (quali kevlar e nomex), con ottima resistenza meccanica, alta tenacità, costo medio, modulo elastico medio, bassa densità;
4. fibre multifasi: quali il polietilene (alte proprietà meccaniche specifiche), l'alluminio, il boro (buona resistenza a compressione, alto costo).

Inoltre le fibre possono essere distinte in base a come vengono accoppiate nei composti multifilamento [1]:

1. fili: sono costituiti da uno o più fili di base;
2. roving: costituito da fibre parallele ed avvolte in bobine, può essere ottenuto per abbinamento di fili di base;
3. spun roving: è un particolare tipo di roving nel quale alcuni dei trefoli (strands) paralleli presentano delle asole che offrono la possibilità di rinforzi anche nella direzione perpendicolare a quella principale;
4. stuoie: ottenute mediante tessitura dei rovings.

# CAPITOLO 2: TERMOINDURENTI RINFORZATI CON FIBRE IN CARBONIO

Figura 2.1 - Grafico sforzo-deformazione



## 2.1 FIBRE DI CARBONIO

La prima fibra di carbonio ad alte prestazioni fu creata dal Dr. Roger Bacon, presso il Parma Technical Center, Ohio, nel 1958.

Ogni fibra di carbonio costituisce un insieme formato dall'unione di molte migliaia di filamenti. Un singolo tale filamento ha una forma cilindrica del diametro di 5-8  $\mu\text{m}$  e consiste quasi esclusivamente di carbonio. La struttura atomica della fibra di carbonio è simile a quella della grafite, consistendo in aggregati di atomi di carbonio a struttura planare (fogli di grafene) disposti secondo simmetria esagonale regolare. Ogni atomo ha legami covalenti con gli atomi dello stesso piano e legami deboli con gli atomi degli altri piani (Van der Waals) [5]

### 2.1.1 TIPI DI FIBRE DI CARBONIO E PROPRIETA'

La principale suddivisione dei tipi di fibre di carbonio è fatta in base alle proprietà meccaniche:

1. modulo ultra alto (UHM): sono utilizzate con un limitatissimo contributo di resina epossidica in relazione alla quantità di fibra di carbonio utilizzata. Vengono usate in sostituzione alle leghe di alluminio per la loro leggerezza. Questi tipi di fibre possono avere moduli 5 volte superiori a quello dell'acciaio ma possono formare compositi con comportamenti molto fragili;

2. modulo alto (HM): presentano maggiore resina in relazione alla quantità di fibra di carbonio utilizzata. Ha un modulo inferiore ma una resistenza maggiore;
3. alta resistenza (HS): sono fibre con un'alta resistenza a trazione. E' il tipo più utilizzato.

Un'ulteriore suddivisione si può avere in base a come vengono assemblate le fibre nel composito:

1. UD: fibre disposte lungo una sola direzione, fortemente anisotrope;
2. 1K: trama estremamente fitta;
3. 3K: trama molto fitta, ottimo rapporto resistenza/peso. Si usa solitamente per fibre HM;
4. 6K: trama fitta;
5. 12K: trama larga;

Naturalmente, nel considerare le proprietà, bisogna tener conto anche della matrice considerata; in particolare si può notare che qualsiasi sia la matrice, una forte concentrazione di fibre porta ad avere moduli via via sempre più alti, mentre ciò non accade per la resistenza a trazione che ha un massimo per concentrazioni di fibre di circa il 30% [2].

### **2.1.2 MONOSCOCCA E FULL CARBON**

In base a come vengono creati i componenti in fibra di carbonio, si possono distinguere in full carbon o monoscocca.

1. Full carbon: prevede l'assemblaggio di tubi o parti costruite in precedenza. Si tratta del metodo che consente maggiore libertà di movimento in fatto di componenti su misura. Componenti non soggetti a forti sforzi, o molto personalizzabili sono creati in questo modo.
2. Monoscocca: utilizza uno stampo per ogni componente. E' utilizzata per componenti che devono resistere bene alle sollecitazioni, ad esempio i telai delle auto che devono garantire un alta rigidità a torsione. La principale tecnologia utilizzata per creare monoscocche è l'RTM, con stampi che possono essere di acciaio, ma anche di alluminio [4].

### **2.1.3 PRODUZIONE DELLE FIBRE DI CARBONIO**

Industrialmente le fibre di carbonio vengono prodotte per lavorazioni ad alta temperatura di particolari fibre polimeriche dette "precursori". Il precursore attualmente più utilizzato per la produzione di fibre in carbonio è il poliacrilonitrile (PAN), tuttavia possono essere utilizzati anche il bitume e il rayon (materiale cellulosico). Il poliacrilonitrile è un polimero lineare che possiede gruppi di carbonio-azoto (nitrile).

La produzione delle fibre di carbonio viene effettuata attraverso un processo industriale che prevede cinque stadi:

1. Riscaldamento: polvere plastica di acrilonitrile è mescolata con altra polvere plastica, come acrilato di metile o metacrilato di metile, e viene fatta reagire con un catalizzatore. Attraverso un processo di polimerizzazione si ottiene una plastica di poliacrilonitrile. In seguito la plastica viene poi filata in fibre. In un metodo, la plastica viene miscelata con alcune sostanze chimiche e pompata attraverso piccoli getti in un bagno in cui la plastica si coagula e si solidifica in fibre.

Il passo della filatura è importante perché la struttura interna atomica della fibra si forma durante questo processo. Le fibre vengono poi lavate e allungate: l'allungamento aiuta ad allineare le molecole all'interno della fibra e fornisce la base per la formazione dei cristalli di carbonio, saldamente legati dopo carbonizzazione;

2. Ossidazione: aumentando la temperatura, sempre in presenza di aria, fino a 700 °C, vengono rotti i legami esistenti tra carbonio e gli altri costituenti del precursore. Viene effettuata sotto stiro allo scopo di limitare i fenomeni di rilassamento e di scissione delle catene molecolari. Dopo questa fase si ottiene la formazione di una catena polimerica termicamente più stabile della precedente.

Il processo di stabilizzazione utilizza una varietà di attrezzature e tecniche: in alcuni processi le fibre sono fatte passare attraverso una serie di camere riscaldate, in altri le fibre passano sopra bigodini caldi e attraverso letti di materiali sfusi tenute in sospensione da un flusso di aria calda. Alcuni processi possono utilizzare aria miscelata con gas riscaldato che chimicamente ne accelera la stabilizzazione.

3. Carbonizzazione: la temperatura viene aumentata fino a 1500°C in atmosfera inerte. La mancanza di ossigeno impedisce alle fibre di bruciare. La pressione del gas all'interno del forno è mantenuta superiore alla pressione dell'aria esterna e i punti in cui le fibre entrano e escono dal forno sono sigillati per non permettere all'ossigeno di entrare. Le fibre, riscaldate, iniziano a perdere i loro atomi di carbonio. Quando questi vengono espulsi, gli atomi di carbonio rimanenti formano cristalli di carbonio saldamente legati, che sono allineati più o meno paralleli all'asse lungo della fibra. In alcuni processi due fornaci, operanti a due diverse temperature, vengono utilizzate per controllare meglio la velocità di riscaldamento durante la carbonizzazione;



4. Trattamento superficiale: dopo la carbonizzazione, le fibre hanno una superficie che non lega bene con gli epossidici e altri materiali utilizzati come matrici. Per creare interfacce migliori, la loro superficie viene leggermente ossidata. L'aggiunta di atomi di ossigeno sulla superficie offre migliori proprietà di legame chimico e irruvidisce la superficie per migliorare le proprietà meccaniche di legame. L'ossidazione può essere ottenuta immergendo le fibre in vari gas come l'aria, l'anidride carbonica o l'ozono, o in vari liquidi come l'ipoclorito di sodio o acido nitrico. Le fibre possono anche essere rivestite elettroliticamente, rendendole di polo positivo, immergendole in una vasca piena di vari materiali elettricamente conduttivi. Il processo di trattamento superficiale deve essere attentamente controllato per evitare la formazione di difetti superficiali minuscoli, come buche, che potrebbero causare la rottura delle fibre;

5. Grafitizzazione: condotta sempre in atmosfera inerte ma ad una temperatura più elevata (oltre i 2000°C); si procede con il riscaldamento sino ad ottenere le proprietà richieste.

Nel caso la materia prima sia bitume, bisogna effettuare un'altra lavorazione, ossia un termoindurimento, tra riscaldamento e ossidazione, per prevenire il comportamento termoplastico del bitume allo stato mesofase [4].

## 2.1.4 NANOTUBI DI CARBONIO

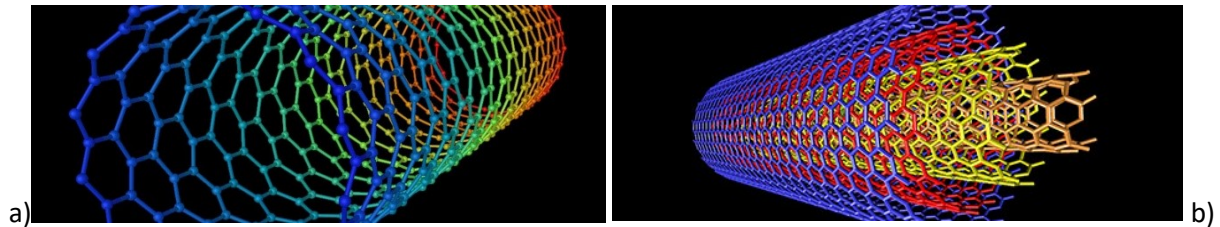
Nel 1985 il chimico americano Richard E. Smalley ha scoperto che, in particolari situazioni, gli atomi di carbonio compongono delle strutture ordinate di forma sferica: i fullereni. La struttura, dopo un successivo rilassamento, tende ad arrotolarsi su sé stessa, ottenendo la tipica struttura cilindrica: questi sono i nanotubi di carbonio. Il diametro di un nanotubo è compreso tra un minimo di 0,7 nm e un massimo di 10 nm.

L'elevatissimo rapporto tra lunghezza e diametro (nell'ordine di  $10^4$ ) consente di considerarli come delle nanostrutture virtualmente monodimensionali e quindi come delle fibre.

I principali tipi di nanotubi sono:

1. nanotubo a parete singola o SWCNT (Single-Walled Carbon NanoTube), costituito da un singolo foglio graffittico avvolto su sé stesso (Figura 2.1a);
2. nanotubo a parete multipla o MWCNT (Multi-Walled Carbon NanoTube): formato da più fogli avvolti coassialmente uno sull'altro (Figura 2.1b).

Figura 2.2 - Nanotubi di carbonio SWCNT e MWCNT



Il nanotubo a parete singola è un materiale molto resistente alla trazione in quanto è praticamente privo di difetti. Per portare a rottura un nanotubo occorre quindi spezzare tutti i legami ibridizzati carbonio-carbonio che lo compongono. La tensione di rottura di un nanotubo a parete singola privo di difetti è quindi paragonabile al valore teorico corrispondente al legame carbonio-carbonio in un anello benzenico; questa caratteristica lo rende il materiale organico più resistente, in grado di rivaleggiare con materiali inorganici monocristallini (i cosiddetti whiskers). Una fibra sintetica costituita da nanotubi di carbonio sarebbe quindi la più resistente mai realizzata. Inoltre va ricordato che i nanotubi non sono solamente resistenti alla rottura per trazione, ma sono anche molto flessibili, e possono essere piegati fino a  $90^\circ$  senza rompersi o danneggiarsi.

L'estrema resistenza, unita alla loro flessibilità, li rende ideali per l'uso come fibre di rinforzo nei materiali compositi ad alte prestazioni, in sostituzione delle normali fibre di carbonio, di kevlar o delle fibre di vetro.

Diversi sono naturalmente i metodi di produzione rispetto ai classici materiali compositi; i principali sono scarica ad arco elettrico, vaporizzazione laser e chemical vapour deposition [5].

## 2.2 RESINE TERMOINDURENTI

Le resine termoindurenti sono sostanze polimeriche a basso peso molecolare, liquide a temperatura ambiente con viscosità sufficientemente bassa da permettere un agevole processo di impregnazione delle fibre. Quando miscelate con opportuni agenti reticolanti e in presenza di catalizzatori, queste resine danno luogo ad una reazione chimica di reticolazione (processo tramite il quale le catene

polimeriche vanno incontro a una reazione che crea legami fra diverse catene a livello di gruppi funzionali reattivi) detta curing che ne eleva il peso molecolare fino a portarle allo stato solido vetroso (indurimento) formando legami forti (covalenti o ionici). Tale reazione è spesso attivata mediante un riscaldamento ad una temperatura opportuna detta temperatura di cura. Alcuni polimeri termoindurenti vengono reticolati per mezzo del solo calore oppure attraverso combinazioni di pressione e calore, mentre altri possono essere reticolati attraverso reazioni chimiche a temperatura ambiente (reticolazione a freddo). Tali polimeri sono difficilmente riciclabili in quanto i nuovi legami formati a seguito delle operazioni di reticolazione sono definitivi.

Esaminando l'andamento della viscosità con la temperatura, quando viene superato il punto di rammollimento si verifica una iniziale diminuzione della viscosità: si è in presenza di uno stato plastico che consente la lavorazione del materiale. Ad un certo punto, però, subentra la reticolazione e si ha un progressivo aumento della viscosità che conduce all'indurimento del materiale. Ne consegue che i materiali termoindurenti possono essere lavorati con le stesse tecnologie dei materiali termoplastici, purché la lavorazione sia portata a termine in condizioni nelle quali i polimeri conservino la loro plasticità e si abbia cura che la reticolazione avvenga in una fase successiva allorquando è stata impartita al materiale la sua forma definitiva. I polimeri termoindurenti vengono usati come materiali da stampaggio, nel settore degli adesivi, in quello delle vernici e degli smalti e trovano utilizzo come isolanti degli aerei [6].

I limiti intrinseci delle resine termoindurenti sono: la scarsa tenacità, le temperature massime di esercizio piuttosto modeste e la tendenza ad assorbire umidità dall'ambiente.

## 2.2.1 TIPOLOGIE RESINE TERMOINDURENTI

Le più comuni resine termoindurenti per compositi sono le fenoliche, le poliestere e le epossidiche:

### 1. Resine fenoliche

Sono state le prime resine termoindurenti ad essere utilizzate in applicazioni aeronautiche.

Le loro caratteristiche di resistenza alla combustione con trascurabile sviluppo di fumo e gas tossici le rendono tutt'oggi competitive con le altre resine termoindurenti.

Hanno inoltre una temperatura massima di esercizio prossima a 200°C, ma la resistenza all'ossidazione è piuttosto modesta, mentre hanno una buona resistenza all'attacco dei solventi e dell'umidità ambientale. Infine la densità di reticolazione è piuttosto elevata e di conseguenza il comportamento a rottura è tendenzialmente fragile.

Hanno differenti campi di applicazione, ma in particolare i pannelli ottenuti per laminazione con tessuti di rinforzo e nei casi in cui si voglia una buona resistenza al fuoco.

## 2. Resine poliestere

Queste resine sono caratterizzate da una notevole versatilità ed una elevata reattività.

Uno dei punti a sfavore è rappresentato dal ritiro di volume durante la reticolazione, il coefficiente di espansione termica e la capacità di assorbire l'umidità dall'ambiente sono piuttosto elevati, per cui si possono creare problemi legati allo sviluppo di sforzi interni e perdita di adesione con le fibre.

La resistenza meccanica e le proprietà adesive sono modeste e la temperatura massima di esercizio è dell'ordine dei 120°C.

Variando il tipo e la quantità di catalizzatore la reazione potrà essere condotta sia a temperatura ambiente che ad elevata temperatura a seconda delle necessità tecnologiche e delle proprietà finali desiderate.

Le resine poliestere utilizzate come matrici per materiali compositi sono essenzialmente le isoftaliche, ortoftaliche e bisfenoliche, mentre nel caso di impieghi in ambienti fortemente aggressivi dal punto di vista chimico e ad elevata temperatura sono state sviluppate le resine vinilestere, che dal punto di vista applicativo hanno caratteristiche intermedie tra le resine poliestere tradizionali e le resine epossidiche.

## 3. Resine epossidiche

Sono un tipo di resine con un costo più elevato rispetto a quelle poliestere, ciò poiché hanno ottime proprietà adesive, maggiore resistenza all'umidità e agli agenti chimici e una grande facilità di lavorazione.

Sono particolarmente indicate per la realizzazione di compositi ad elevate prestazioni.

Presentano un comportamento a frattura tendenzialmente fragile, e una temperatura massima di esercizio che può arrivare fino a circa 180°, ma la loro tenacità può essere aumentata sensibilmente con l'aggiunta di particelle di gomma [4].

## 2.3 CAMPI DI APPLICAZIONE

I compositi con la resina termoindurente come matrice e fibre di carbonio nel ruolo di rinforzo sono ampiamente utilizzati per le caratteristiche che li contraddistinguono spiegate precedentemente, che li rendono un materiale specialmente indicati nei settori:

1. Aereonautico: attualmente il numero di nuovi aerei commerciali che vengono introdotti sul mercato a livello mondiale, sia per trasporto passeggeri che per trasporto merci si aggira su 1100 unità all'anno (non tenendo in considerazione i piccoli aerei). Due sono i gruppi più importanti, a livello mondiale, che producono tali velivoli, ovvero il consorzio europeo Airbus e la statunitense Boeing.

La loro importanza in questo settore è direttamente correlata alla riduzione di peso che producono quando vanno a sostituire i metalli, il che equivale a minor consumo di carburante. Inoltre dal punto di vista dei costi delle singole parti si può avere ad oggi una riduzione del 10% [7].

2. Aereospaziale: la riduzione di peso di missili di lancio, space shuttle e satelliti è cruciale infatti un minor peso consente di avere un grande risparmio dal punto di vista energetico e monetario.

3. Eolico: in questo campo vengono utilizzati per costruire le pale eoliche in modo che consentano un alleggerimento del rotore rispetto a manufatti in metallo e quindi una riduzione dei carichi inerziali associati al movimento rotatorio. Un altro aspetto da considerare è che durante la vita utile (circa 20 anni) le pale sono soggette a carichi ciclici nell'ordine di  $10^9$  cicli e dunque la resistenza a fatica dei materiali utilizzati è di fondamentale importanza [7].

Inoltre li troviamo applicati nella produzione di articoli sportivi, costruzioni civili, biomateriali, militare, trasporto terrestre e trasporto marino.

Figura 2.3 - Alcuni campi di applicazione



# CAPITOLO 3: IL RICICLO DEI COMPOSITI

Il riciclaggio dei materiali compositi è iniziato solo negli anni 80 dopo che questi materiali hanno iniziato ad avere un forte sviluppo. Per compositi giunti a fine vita il riciclaggio non è la soluzione preferenziale, infatti si cerca sempre prima di riutilizzare il composito stesso.

## 3.1 RIUTILIZZO DEI MATERIALI COMPOSITI

Molti articoli di materiale composito sono realizzati “su misura”, essendo appositamente progettati per una particolare applicazione. Ciò significa che è molto improbabile che tali prodotti possano essere in grado di essere riutilizzati per un altro tipo di applicazione.

Un altro problema che si pone nel riutilizzo è lo smontaggio del composito stesso. Lo smantellamento di una struttura composita per il riutilizzo può risultare difficile in quanto vi sono spesso problemi legati alla rimozione di qualsiasi fissaggio e la possibilità di danneggiamento del materiale stesso. Inoltre, ci possono essere rischi per il personale, come l'esposizione alla polvere, se il composito deve essere tagliato [7].

### 3.1.1 ESEMPI DI RIUTILIZZO

I compositi giunti a fine ciclo, possono essere riutilizzati sia dopo essere stati frantumati, sia rimanendo nella loro forma fisica originale. I principali campi di riutilizzo sono:

1. come isolanti termici e ritardanti di fiamma, soprattutto per compositi fenolici;
2. come isolanti acustici in pannelli per pareti o per pannelli a lato delle strade;
3. utilizzo di materiali soffici per elevato isolamento termico o non tessuti;
4. per modificare la viscosità di mix di polimeri;
5. utilizzo di grossa qualità del materiale come strato permeabile al rinforzo nell'iniezione a vuoto;
6. core di pannelli sandwich a basso costo (in barca o in prodotti sostitutivi del legno);
7. come rinforzo (una volta triturati);
8. rinforzo per asfalti;
9. per ridurre la fessurazione del calcestruzzo (il calcestruzzo è soggetto a fessurazione nei primi 2 giorni di riposo, l'uso di vetro evita la formazione di cricche);
10. nelle linee bianche per la segnaletica orizzontale (resistenza all'abrasione e alto coefficiente d'attrito).

## 3.2 CLASSIFICAZIONE DEL RICICLO

Ci sono essenzialmente quattro classi di riciclaggio che si applicano ai rifiuti composti:

1. riciclaggio primario: si ha la conversione dei rifiuti in un materiale con proprietà equivalenti a quelle del materiale originario;
2. riciclaggio secondario: si ha la conversione dei rifiuti in materiali con proprietà inferiori a quelle del materiale originale;
3. riciclaggio terziario: si ha la conversione dei rifiuti in prodotti chimici di sintesi e di carburante;
4. riciclaggio quaternario: si ha l'utilizzo dei rifiuti per la produzione di energia elettrica (e calore).

Principalmente si sono cercate tecniche di riciclo primarie e secondarie che riguardano essenzialmente la miscelazione di alcuni materiali di scarto con materia prima vergine.

Il riciclaggio terziario implica la decomposizione chimica del polimero, depolimerizzazione, utile per alcune sostanze ottenibili e per i carburanti; mentre il riciclo quaternario è sinonimo di incenerimento con utilizzazione dell'energia rilasciata. La tecnica di incenerimento senza utilizzo di energia non è un vero e proprio riciclaggio, ma solo un mezzo per ridurre il volume dei rifiuti.

Dal punto di vista del recupero di un materiale è generalmente preferibile avere il massimo livello di riciclaggio possibile, ad esempio secondario piuttosto che quaternario.

Tuttavia, dal punto di vista delle risorse economiche non è così, dal momento che per esempio il riciclaggio secondario può richiedere un eccessivo quantitativo di energia e altre risorse (strutture, lavorazioni manuali, additivi, ecc.), mentre il riciclo quaternario è semplice e non richiede energia o risorse specializzate.

## 3.3 RICICLO DI COMPOSITI TERMOINDURENTI

Tecnologie collaudate per il recupero sono basate su materiali compositi triturati o macinati, utilizzati come riempitivi, o in sostituzione di alcuni dei rinforzi in materiali compositi.

Per consentire il recupero dei materiali compositi termoindurenti, il componente da riciclare deve prima essere ridotto di dimensione. Con un grande componente il primo passo è generalmente romperlo in pezzi gestibili, che possono poi essere inseriti in un tritatore, per ridurre ulteriormente la dimensione all'ordine delle decine di centimetri. Prima della frantumazione tutti gli inserti in metallo e i fissaggi devono essere rimossi. Il materiale tritato viene ridotto in pezzi piccoli o macinato in polvere, la dimensione delle particelle finale può essere dell'ordine dei millimetri o



frazioni di millimetro. Nel macinato grosso il rafforzamento rimane parzialmente intatto e quindi il rimacinato può essere utilizzato da rinforzo, mentre la polvere fine può essere utilizzata solo come riempitivo.

Alcuni compositi possono essere riciclati e divenire materie prime secondarie per SMC e BMC. Solo quelli di buona qualità, con composizione nota e non contaminata, sono adatti a questo riciclaggio, ad esempio scarti di lavorazione. Utilizzando compositi riciclati in SMC e BMC non si ha un effetto negativo sulle proprietà meccaniche del prodotto, a condizione che il materiale riciclato sia utilizzato su alcuni rapporti rispetto al materiale vergine (non più del 20% per SMC e 30% per BMC). Tuttavia, il basso valore d'uso del materiale riciclato implica che è difficile recuperare il costo del processo di riciclaggio [6].

### **3.4 PRINCIPALI TECNOLOGIE DI RICICLO**

Esistono diverse tecniche comprovate di riciclo dei materiali compositi a matrice polimerica, le più comuni sono: pirolisi, supercritical water processing, letto fluido e incenerimento. D'altronde la ricerca ora si è spostata verso processi che possano permettere di recuperare una delle due componenti o entrambe con la minore spesa di energie e con le proprietà il più possibile integre, in modo tale da poterle reimpiegare in percentuali notevoli rispetto al materiale vergine. Al momento attuale non c'è un metodo preferito e molte esperienze sono state fatte in diversi paesi per dimostrare la fattibilità e l'economicità del processo di recupero delle fibre di carbonio mediante la separazione dalla resina impregnante.

#### 1. PIROLISI

La pirolisi è il riscaldamento dei rifiuti in assenza di ossigeno e viene utilizzata per separare il materiale composito nei suoi elementi originali.

Nel trattamento dei rifiuti si utilizzano processi di pirolisi con temperature comprese fra i 400° e 800° (contro i 1300 °C degli inceneritori); in questa situazione vengono convertiti i materiali allo stato solido in altri solidi (coal o char da pirolisi), liquidi (tar, olio di pirolisi) e/o gassosi (syngas e altri gas a basso peso molecolare) utilizzabili come combustibili o materie prime idonee per ulteriori processi chimici. L'olio e le fibre ottenute possono essere entrambi ritrasformati in compositi. Il residuo carbonioso solido può venire ulteriormente raffinato per ottenere altri prodotti fra cui il carbone attivo.

La tecnologia in continua evoluzione della pirolisi è pensata per offrire un percorso per il recupero e riutilizzo sia del contenuto di idrocarburi e sia di quello inorganico dei materiali compositi, producendo catene di recupero ottimali per il riutilizzo.

La temperatura di processo e la fase successiva di separazione devono essere adattate per dividere i materiali nei componenti con il fine di ridurre al minimo la degradazione termica.

Si prevede che la pirolisi sarà un percorso di riciclaggio applicabile a tutti i rifiuti compositi. Un processo poco costoso ed efficace nel riciclaggio è un passo essenziale verso la produzione sostenibile dei compositi. Per i produttori di materie plastiche il processo potrebbe avere un impatto importante nel superare la resistenza verso lo sviluppo di materiali compositi per le nuove applicazioni in una gamma crescente di componenti leggeri.

Tuttavia, la Commissione europea non considera la pirolisi come un processo di riciclaggio [8].

## 2. SUPERCRITICAL WATER PROCESSING

Il supercritical water processing consiste nell' idrolizzare e scomporre compositi in modo efficace e senza carbonizzazione. Il processo prevede di riscaldare il rifiuto composito con vapore a 300 - 500°C, con conseguente decomposizione del materiale e parziale idrolizzazione dell'acido ftalico, e dello stirene. Un sistema come questo per il riciclaggio dei compositi può essere sviluppato solo se dà luogo ad una economia ragionevole. Tale sistema dovrebbe inoltre essere in grado di smaltire tutti i tipi di compositi, compresi quelli con resine epossidiche o fenoliche.

In Giappone, un sistema è stato sviluppato con una unità alimentata da rifiuti plastici misti, decomposti termicamente per generare gas che a sua volta è utilizzato come combustibile per produrre acqua supercritica e dell'elettricità. Utilizzando questo sistema, è possibile riciclare i rifiuti, sia compositi che plastici generali, senza alcun pre-trattamento di lavaggio e cernita. Si pensa che tale processo può essere economicamente sostenibile se il sistema genera energia elettrica che può essere venduta.

Con questo metodo viene prodotta solo una piccola quantità di residui da smaltire in discarica [9].

## 3. LETTO FLUIDO

Un letto fluido è una camera contenente sabbia che si comporta come un fluido in sospensione in un flusso d'aria. La camera è riscaldata tra i 450 e i 500 ° C: per temperature troppo basse le fibre non saranno completamente pulite, mentre se troppo alte le fibre subiranno una riduzione della resistenza.

Il materiale composito si trova nel letto una volta che è stato frantumato. La resina viene evaporata e la fibra è spinta dal flusso d'aria a un punto di raccolta per il recupero. Il gas prodotto entra in una camera di combustione secondaria per il recupero del calore.

Sono stati condotti degli studi dall'Università di Nottingham in materia di riciclaggio dei compositi rinforzati con fibra di carbonio, che sono potenzialmente una fonte di fibre molto preziosa. Gli sfridi di prepreg attualmente forniscono la maggiore fonte di rifiuti di polimero rinforzato con fibra di carbonio. I compositi in fibra di carbonio in genere non contengono riempitivi, solo le fibre e la resina. Questi materiali di solito richiedono un letto fluido ad una temperatura più alta (450 a 550 ° C), poiché le resine epossidiche utilizzate si decompongono ad una temperatura più alta. I risultati hanno mostrato che la resistenza alla trazione delle fibre di carbonio recuperate è ridotta del 20% a temperature di esercizio di 450 ° C.

Allo scopo di raggiungere un alto valore di riutilizzo, la ricerca ha bisogno di concentrarsi sul miglioramento della lunghezza delle fibre e il loro allineamento, per facilitare il ritrattamento.

Un impianto di riciclaggio a letto fluido per fibre di carbonio non ha bisogno di un output annuale di grandi dimensioni e mostra una favorevole possibilità di essere praticabile nel breve periodo. La tecnologia di riciclo di questo tipo più utilizzata è stata progettata per il riutilizzo di filamenti di fibra lunga poiché sono più facili da ottenere [8].

#### 4. INCENERIMENTO

Quando i compositi vengono bruciati con recupero di energia, il potere calorifico sprigionato dipende dal contenuto inorganico del composito stesso. Anche se la combustione dei rifiuti compositi è più pulita di quella del carbone, si ottengono ancora residui di cenere.

I polimeri rinforzati con fibra naturale sono il miglior tipo di materiali compositi smaltibili con l'incenerimento, e con conseguente recupero di energia: le fibre naturali e le cariche bruciano facilmente lasciando pochi residui, e senza nessuna perdita di energia.

Durante degli studi fatti in Giappone, il materiale tritato composito è risultato avere valori di potere calorifico inferiori di quelli attesi, in quanto della resina è stata persa durante il processo di frantumazione.

Questo ha fatto sì che i rifiuti dovessero essere mescolati con dell'altro materiale per raggiungere il potere calorifico necessario per l'uso come carburante da parte dell'industria del cemento.

La necessità di tritare il rifiuto composito aumenta i costi complessivi, e implica che deve essere controllata la produzione di una grande quantità di polvere.

Oltre al coincenerimento in forni per cemento, i rifiuti compositi possono essere cocombusti con il carbone in un letto fluido. Quando compositi contenenti calcare sono utilizzati in questo modo, l'energia viene recuperata dai polimeri, e il calcare assorbe gli ossidi di zolfo dal carbone, rendendo il processo più pulito.

Additivi ritardanti di fiamma sono ampiamente utilizzati nei prodotti compositi per garantire la sicurezza.

Tuttavia, alcuni composti con bromuro, usato come ritardante di fiamma, generano diossine quando inceneriti a basse temperature. Per questo motivo, le plastiche contenenti tali composti sono attualmente inviate in discarica o incenerite a temperature abbastanza alte.

Tutti i processi di incenerimento devono essere conformi con la direttiva sull'incenerimento europea che mira a prevenire o limitare gli effetti negativi sull'ambiente e sulla salute umana dovuti all'incenerimento e coincenerimento dei rifiuti.

Non ci sono limiti o condizioni specifiche per l'incenerimento di FRP (fiber reinforced plastic) ad eccezione di: 1. compositi contenenti più dell'1% di sostanze organiche alogenate (ad esempio, questo può accadere in PVC rinforzato con fibre, materiali con più dell'1% di ritardanti di fiamma bromurati, strutture sandwich con schiuma CFC, ossia clorofluorocarbureica); 2. compositi inquinati durante l'uso (per esempio, serbatoi in vetroresina utilizzati per lo stoccaggio di carichi di benzina o prodotti contenenti idrocarburi policiclici aromatici) [8].

Questi particolari tipi di rifiuti possono essere classificati come pericolosi e il loro incenerimento non riesce a rispettare le normative vigenti.

# CAPITOLO 4: DESCRIZIONE DELL'INDAGINE

## 4.1. METODOLOGIA

Le tecniche argomentate al paragrafo precedente sono riguardanti un ampio spettro di materiali compositi, ovvero tutti quelli a matrice polimerica. Ma a questo punto è lecito interrogarsi sulle metodologie più consone al riciclaggio dei termoindurenti con fibre di carbonio come rinforzo. Infatti, come spiegato nei primi paragrafi, i rinforzi possono essere molteplici e con differenti caratteristiche e proprietà e allo stesso modo anche le matrici polimeriche, le quali si comportano diversamente se si tratta di termoplastiche e termoindurenti.

Per questo motivo, come primo passo sono andate alla ricerca dei validi metodi e brevetti finalizzati ad una corretta e più possibile efficace separazione tra le materie caratterizzanti il composito in esame.

Acquisite queste conoscenze di base, il passo successivo è stato interrogarmi sulle problematiche presenti e comuni alle diverse tecnologie di riciclo e recupero dei materiali compositi termoindurenti rinforzati con fibre di carbonio, al fine di trovare una nuova tecnologia capace di fronteggiare tali lacune.

Gli interventi da proporre dovranno essere in ogni caso: economicamente fattibili, tecnologicamente realizzabili e rispettosi dell'ambiente.

## 4.2. BREVETTI

Da un punto di vista tecnologico continuano ad esserci numerosi passi in avanti per il riciclaggio delle fibre di carbonio. Questa possibilità sta diventando sempre più concreta e ci si sta spingendo sempre più avanti alla ricerca di una metodologia all'avanguardia sotto vari aspetti.

Fino ad oggi i processi per il riciclo delle fibre di carbonio impiegavano temperature elevate, per riuscire a degradare la matrice, con l'effetto di impoverire le fibre delle loro qualità, oltre che della loro dimensione, contribuendo ulteriormente a degradare il prodotto riciclato.

Un tentativo di valorizzare i prodotti ottenuti dai processi per riciclare le fibre di carbonio è rappresentato dal metodo messo a punto, nel 2012, da ENEA, in associazione con le aziende italiane CORMATEX e KARBOREK. L'idea di fondo, consisteva nell'omogeneizzare la dimensione delle

fibre a una lunghezza di 5 cm, per ottimizzare le caratteristiche del nuovo materiale brevettato: ossia un feltro in fibre di carbonio riciclato, adatto sia per applicazioni nei settori dell'automotive che in quello degli isolanti [10].

I brevetti che riporterò di seguito sono valide modalità di separazione delle fibre dalla matrice proposte da istituti di ricerca in tutto il mondo, fanno riferimento a dimensioni maggiori delle fibre e permettono a queste di mantenere delle elevate proprietà meccaniche.

### 1. NUOVA MATRICE A BASE DI RESINA EPOSSIDICA DECOMPONIBILE PER IDROLISI

La KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS ha messo a punto una resina termoindurente, chimicamente decomponibile in una soluzione basica, che possiede un'elevata temperatura di transizione vetrosa, in grado di sciogliersi facilmente. Al momento del riciclo delle fibre di carbonio, o di altro tipo, l'estrazione di queste avviene disintegrando la nuova resina tramite idrolisi (ossia per effetto dell'acqua che funge da solvente). In questo modo anche i costi di smaltimento dei residui risultano estremamente ridotti [11].

### 2. DECOMPORRE LA MATRICE EPOSSIDICA CON MOLECOLE DI ALCOOL

Ossia, come utilizzare processi chimici efficaci: temperature relativamente basse, e tempi di lavorazione nell'ordine delle ore.

La GEORGIA TECH RESEARCH ha messo a punto un metodo che prevede l'impiego di molecole di alcol in grado di favorire il riciclo dei materiali (matrice e fibre) con ottime qualità dei prodotti ottenuti, soprattutto dal punto di vista delle proprietà meccaniche. Il metodo consiste nell'effettuare un lavaggio del composito ad una elevata temperatura, in presenza di una molecola di alcol e di un catalizzatore (ad esempio ossido o solfuro di piombo, un composto di rame, argento o oro), per recuperare la fibra di carbonio. Le molecole di alcool spezzano i legami polimerici della matrice, in questo modo la resina epossidica si dissolve e le fibre possono essere estratte. Il processo si sviluppa in due fasi a temperature comprese tra 160-200°C per 2-6 ore. Nella prima fase la matrice polimerica viene dissolta completamente, mentre nella seconda fase avviene l'evaporazione della molecola di alcool. Al termine della prima fase, le fibre di carbonio possono essere estratte. Mentre al termine della seconda fase, il solvente viene fatto evaporare e la resina torna a polimerizzarsi, permettendo così di recuperare anche la matrice. Il processo può essere impiegato per riparare prodotti in materiale composito o per far aderire lastre composite, oltre che per riciclare le fibre di carbonio [12].

### 3. DISINTEGRARE LA MATRICE EPOSSIDICA CON SUPERACIDI E PIROLISI

Ossia, come impiegare processi chimici efficienti: temperature relativamente alte, e tempi di lavorazione nell'ordine dei minuti.

La BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY in associazione con la BOEING INVESTMENT ha messo a punto un processo per il recupero delle fibre di carbonio che prevede di cospargere il composito con un superacido in polvere, a base di  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ , a cui far seguire la pirolisi a 500-700°C per 10-30 minuti, in un ambiente anaerobico (senza ossigeno), per ottenere la scissione dei legami chimici e una fase successiva di pirolisi a 350-450 ° C per 10-60 minuti in un ambiente aerobico (in presenza di ossigeno). La matrice epossidica viene persa, ma le fibre di carbonio possono essere recuperate con ottime qualità [13].

### 4. DISINTEGRARE LA MATRICE EPOSSIDICA CON GAS E MICROONDE

Ossia, come impiegare processi chimici efficienti e efficaci: temperature relativamente basse, e tempi di lavorazione nell'ordine dei minuti.

La KUNMING UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY ha messo a punto un processo per riciclare le fibre di carbonio che prevede l'impiego di radiazioni elettromagnetiche. In particolare, il metodo consiste nel riscaldare le fibre di carbonio tramite microonde a frequenze comprese tra 2450 e 915 MHz, e una miscela di gas a base di ossigeno (ad esempio gas metano e ossigeno). Il tutto viene portato fino ad una temperatura di 350-500°C per meno di un'ora. Dopodiché la temperatura viene abbassata naturalmente a 200°C e le fibre di carbonio possono essere recuperate [14].

## **4.3. OBIETTIVO**

Lo studio ha permesso di evidenziare diversi limiti nelle tecniche fino ad ora esposte. Questi sono stati utili come base di partenza per determinare le necessità e priorità della nuova tecnica di separazione:

- Recupero di tutte le componenti del materiale, ovvero sia le fibre di carbonio che le resine termoindurenti;
- Operare un riciclo primario senza perdite di proprietà delle componenti, o comunque il più vicino possibile a questa possibilità;
- Recupero sostenibile ambientalmente e senza l'utilizzo di ingenti quantità di energia;

- Recupero sostenibile economicamente, che porti a un vantaggio per i produttori e anche gli acquirenti della materia prima seconda;

Dunque si può affermare che l'obiettivo globale di questo studio sarà trovare una seconda vita ai componenti di questi materiali compositi quando saranno arrivati a fine vita o derivanti dagli scarti di lavorazione (Figura 5.1). L'idea di fondo è di un'economia circolare dove lo scarto e la percentuale da destinare alla discarica siano solo una piccola fetta ed il processo produttivo abbia già intrinseco il metodo migliore da adottare per il maggior recupero possibile.

Figura 5.1 - Schema economia circolare





# CAPITOLO 5: STUDIO DEGLI EFFETTI AMBIENTALI

## 5.1 PUNTI DEBOLI

Il primo passo da fare per concretizzare gli obiettivi sarà studiare i punti deboli del materiale, ovvero gli aspetti sui quali puntare e concentrare l'attenzione.

Poiché il fine sarà separare matrice e rinforzo, il punto più sensibile sarà proprio la zona d'interfaccia e d'interfase, ovvero le zone di collegamento tra le due componenti.

Le funzioni dell'interfaccia saranno:

- accoppia la fibra alla matrice
- trasferisce gli sforzi della matrice alle fibre

Mentre le funzioni dell'interfase:

- rinforzare il legame fibra-matrice
- proteggere la fibra dai danneggiamenti durante la fabbricazione
- serve come barriera ad una eventuale indesiderata diffusione dei componenti della fibra nella matrice e viceversa
- previene il contatto diretto fibra-fibra

Perciò bisogna trovare un metodo che vada ad attaccare ed indebolire la capacità di domanda-risposta quando il composito si trova soggetto a sforzo, e dunque che vada a diminuire le proprietà meccaniche e di resistenza complessive.

Prima però è doveroso studiare gli effetti che l'ambiente esterno ha su questi materiali, così da capire quali sono gli agenti atmosferici che più vanno a modificare le proprietà e a cosa sono più suscettibili tali materiali.

## 5.2 DEGRADAZIONE DELLE PROPRIETA'

Questi particolari compositi sono sottoposti a severe condizioni ambientali, sia in fase di produzione, sia nel loro utilizzo. Essi subiscono quindi cambiamenti fisici e chimici nel tempo, di cui è importante conoscere l'andamento, in più possono subire ulteriori degradazioni a causa di alte temperature, agenti chimici organici e inorganici (es. fluidi corrosivi), assorbimento di acqua e umidità ed esposizione a raggi UV.

Tali degradazioni, che riducono le proprietà meccaniche dei compositi, forniscono un aspetto superficiale imperfetto e riducono il tempo di vita del prodotto.

### 1. INVECCHIAMENTO AMBIENTALE

Con il termine invecchiamento s'intende la risposta avversa che un materiale o un prodotto subisce a causa dell'ambiente, determinandone la degradazione e molto spesso anche una prematura rottura. Effetti di decadimento interessano soprattutto la matrice polimerica, che risulta l'elemento debole del composito e oltretutto più esposto.

Un motivo è il comportamento viscoelastico delle matrici polimeriche, che ha effetti su moduli meccanici e resistenza. Esse hanno una temperatura caratteristica, detta di "transizione vetrosa", prima della quale hanno comportamento simile al vetro, mentre dopo simile a gomma o fluidi.

Nei compositi tale comportamento diviene rilevante quando si considera il trasferimento di carico tra una matrice viscoelastica ed il rinforzo e viene detto invecchiamento fisico.

Studi rivelano che sotto la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) il movimento molecolare non è nullo, ma c'è un lento e graduale approccio all'equilibrio e questo processo cambia le proprietà del materiale, in particolare dall'istante in cui è prodotto fino al raffreddamento e stabilizzazione.

L'invecchiamento nei compositi è legato a una progressiva perdita di volume, infatti, oltre al volume occupato dalle molecole e al volume libero fra esse, sopra  $T_g$  essi intrappolano molecole di gas, che nel raffreddamento sono bloccate dalla resina, e si ritrovano quindi in un disequilibrio termodinamico, che bilanciano rilasciando la parte di volume libero fra le molecole. La perdita di volume intermolecolare determina un avvicinamento delle molecole reticolate ed aumenta la resistenza e fragilità del composito.

L'invecchiamento ha un tempo di "aging" in cui gli effetti non sono visibili. Esso influenza, riducendoli, anche il tempo di creep (che trascorre prima che la deformazione aumenti nel tempo, a sforzo costante) e di rilassamento (che trascorre prima che lo sforzo diminuisca, per mantenere una deformazione costante) dei compositi.

Il comportamento generale di un composito è fortemente influenzato anche dalla qualità dell'adesione fra i suoi componenti. I componenti possono essere a fase singola o multifase, in questo caso il decadimento dell'adesione implica una separazione fra gli strati, cioè la delaminazione. A causa dell'irrigidimento della matrice per aging, questo è reso maggiormente possibile. L'invecchiamento ha effetti sulla resistenza e i moduli di Young [15].

## 2. EFFETTO DELLA TEMPERATURA

Nei compositi sottoposti a cicli termici, ci si aspetta un decadimento della resistenza a trazione, ma anche creazione di rotture trasversali e longitudinali. Ciò è dovuto allo stress termico subito, che evidenzia subito una perdita di massa della matrice, e ai diversi coefficienti di espansione termica (CET) di fibre e matrice, che producono tensioni residue, proporzionali alla differenza dei CET delle due fasi, già dalla cura e raffreddamento in fase di produzione, ma soprattutto dopo, in base anche alla differenza di temperatura applicata nei cicli.

A volte carbonizzazioni, vesciche, distaccamenti e delaminazioni dell'interfaccia fibra-matrice, sono rilevabili perfino da un'osservazione visiva. Tuttavia, studi di laboratorio hanno stabilito che compositi a matrice polimerica possono perdere dal 10 all'80 % della resistenza meccanica, se esposti a condizioni ambientali aggressive, senza che i danni siano percettibili visivamente o le delaminazioni evidenti [15].

## 3. EFFETTO DEI SOLVENTI

A differenza dei materiali metallici, i polimeri non si corrodono in maniera elettrochimica, poiché non possiedono elettroni liberi. Le materie plastiche, come il PE e soprattutto il PTFE o l'ETFE, offrono in genere buona resistenza ad acidi e basi inorganiche, ma possono reagire con solventi organici (ad esempio l'acetone) e talvolta con l'acqua (ad esempio il nylon). L'acqua può essere dannosa per i polimeri con gruppi polari e buona affinità: penetrando nel materiale provoca la rottura dei legami intermolecolari, la diminuzione del modulo elastico e il rigonfiamento del materiale, che a sua volta genera tensioni interne, causa spesso della formazione di fessure. Oltre che dall'umidità, il rigonfiamento può essere provocato dalla penetrazione fra le macromolecole di molecole piccole. Il PTFE e l'ETFE e tutti i materiali plastici con legami trasversali sono particolarmente resistenti alle variazioni di dimensioni [15]

## 4. EFFETTO DELLE RADIAZIONI UV

Non tutte le frequenze dello spettro luminoso sono nocive per il materiale plastico. Mentre le radiazioni infrarosse ( $\lambda$  compreso tra 780 e 106 nm) e visibili ( $\lambda$  compreso tra 380 e 780 nm) dello spettro influenzano solo l'energia termica o provocano degli effetti sui legami secondari, i raggi ultravioletti sono particolarmente pericolosi in quanto responsabili della rottura dei legami chimici primari per i quali si richiede un'energia compresa tra 60 e 120 kcal/mol. L'azione dei raggi ultravioletti risulta dannosa nel lungo periodo perché, non solo deteriora l'aspetto del materiale

decolorandolo o imbrunendolo, ma riduce anche le sue proprietà meccaniche. Queste radiazioni, combinate con l'umidità e determinate temperature, portano a una spinta degradazione del materiale in esame ed a alti gradi di delaminazione.

## **5.3 WEATHERING**

Ogni anno i consumatori spendono centinaia di migliaia di euro per cercare dei prodotti sempre più resistenti alla degradazione causata dall'ambiente esterno e dunque gruppi di ricerca si sono attivati per riuscire a predire il comportamento dei materiali sottoposti ad invecchiamento naturale. Per riuscire a valutare efficacemente il comportamento dei materiali sottoposti ad invecchiamento sono comunemente usate tre tecniche di test: Natural Weathering, Accelerated Natural Weathering e Artificial Weathering. Poiché l'esposizione naturale ad agenti atmosferici, comporta un processo molto lungo, industrialmente ci si orienta verso tecniche di invecchiamento artificiali [16].

### **5.3.1 NATURAL WEATHERING**

Il Natural Weathering prevede una degradazione del polimero esposto ad agenti atmosferici naturali. I campioni vengono posizionati su scaffalature con angoli ben precisi che assicurano l'esposizione a pieno spettro della radiazione solare dai raggi infrarossi a quelli ultravioletti. Per spingere la degradazione è necessaria un'elevata intensità di raggi UV, un alto tasso di umidità e contestualmente un'alta temperatura. La Florida, ad esempio, è attualmente lo standard mondiale in quanto possiede tutte e tre le caratteristiche. Per ottenere dei risultati significativi sono comunque necessari parecchi anni di esposizione nonostante le condizioni estremamente gravose [16].

### **5.3.2 ACCELERATED NATURAL WEATHERING**

Metodo per accelerare il processo di invecchiamento, pur con condizioni atmosferiche naturali. Sostanzialmente questo test prevede l'utilizzo di specchi per amplificare le radiazioni UV a disposizione. Una serie di specchi collegati ad un sensore di luminosità hanno la possibilità di muoversi a seconda della quantità di luce e indirizzano tutta la radiazione solare ad un concentratore Fresnel che a sua volta la indirizza ai campioni in oggetto. I parametri d'analisi sono controllati, secondo normativa, a seconda della tipologia di materiale da invecchiare. Con la più recente tecnologia per prove di esposizione ultra accelerate è possibile simulare 63 anni di esposizione alle radiazioni UV in un solo anno [16].

### 5.3.3 ARTIFICIAL WEATHERING

Alternativamente l'invecchiamento può essere notevolmente accelerato attraverso l'uso di camere appositamente progettate per simulare l'effetto di agenti atmosferici, ma nonostante questi dispositivi non sempre è possibile avere una correlazione diretta con il Natural Weathering a causa delle molteplici variabili in gioco. La maggior parte dei dispositivi commercializzati utilizzano lampade a scarica di gas o ad arco elettrico (carbonio) per simulare/accelerare l'effetto della luce solare. Vengono utilizzate lampade fluorescenti, dove vengono convertiti i raggi UV (vicino ultravioletto) in luce visibile con vernici fluorescenti, a base xenon o mercurio, e lampade a ioduri metallici o di carbonio che tuttavia devono essere utilizzate effettuando una schermatura delle lunghezze d'onda più corte, di solito con l'aggiunta di un filtro in borosilicato. Inoltre si possono utilizzare delle cabine di corrosione per simulare determinate condizioni ambientali sfruttando svariati agenti chimici come NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> [16].

### 5.4 ESPOSIZIONE UV (Q-UV)

Il Q-UV tester è un dispositivo che ha la funzione di riprodurre gli effetti dannosi dell'emissione solare con il fine di predire la durata relativa dei materiali esposti ad ambienti esterni. I portacampioni sono posti nella camera Q-UV, dove ambienti di pioggia e rugiada sono simulati a spruzzo in pressione o con sistemi di condensazione, mentre gli effetti dannosi dei raggi solari sono simulati da lampade UV fluorescenti. La temperatura di esposizione è autoregolata e possono anche essere simulate condizioni climatiche cicliche (ciclo diurno/notturno). In generale l'invecchiamento accelerato deve rispettare alcune norme di riferimento, quali ASTM G151, ASTM G154, ISO 4892, ISO 4893-3 e molte altre, ma si possono creare buoni metodi variando la radiazione e i cicli di esposizione agli UV e condensa, nonché le rispettive temperature.

Una tipologia di lampada comunemente utilizzata è la UVA-340, permette un'ottima correlazione tra l'invecchiamento accelerato in laboratorio e l'invecchiamento naturale.

La radiazione UVB, avendo una lunghezza d'onda più corta, presenta più alta energia e dunque, nonostante una drastica accelerazione dell'invecchiamento, i raggi emessi risultano essere più dannosi non solo perché aumentano la cinetica delle reazioni chimiche, ma anche perché possono avviare reazioni chimiche che non sarebbero normalmente possibili in condizioni naturali. Per questo

motivo i test utilizzando solo lampade UVB hanno dimostrato di avere scarsa correlazione rispetto ai test atmosferici naturali dei campioni [16].

## 5.5 FOTO-OSSIDAZIONE

Quando i polimeri sono esposti a radiazione ultravioletta, quella assorbita fa sì che si verifichino fenomeni di foto-ossidazione che provocano rottura di legami C-H e C-C, formazione di radicali liberi con conseguente calo di peso molecolare del polimero, assorbimento di ossigeno e comparsa di nuovi gruppi chimici (colorazione, idrofilia). Tutto ciò può essere suddiviso in quattro fasi distinte [17]:

1. Iniziazione: formazione di radicali liberi,
2. Propagazione: reazione del radicale polimerico libero con l'ossigeno,
3. Reticolazioni e reazioni secondarie: riarrangiamenti e scissioni di catena;
4. Terminazione: reazione fra tre differenti radicali e possibile crosslinking.

Nei fluoropolimeri il legame C-F è più stabile e non si rompe con la luce UV. Quindi maggiore è il contenuto di fluoro del polimero migliore è la sua stabilità agli agenti esterni.

Per ogni polimero esiste un intervallo di lunghezze d'onda che porta al degrado. L'assorbimento della radiazione solare (visibile e UV) è dovuto all'eccitazione di singoli elettroni. Questa porta alla transizione di un elettrone in un livello energetico più alto non occupato. Un numero crescente di legami doppi coniugati sposta l'assorbimento della radiazione dall'UV nella parte visibile dello spettro.

L'energia della radiazione solare, soprattutto nell'intervallo della radiazione UV, è sufficiente per rompere legami nei polimeri. L'energia assorbita può essere trasportata fino a 200 Å (ca. 100 atomi) lungo la catena polimerica e provocare la rottura ad un punto debole della catena. Ad esempio un gruppo carbonilico  $\text{C=O}$  assorbe radiazione a 310 nm, l'energia del sistema aumenta di 385 kJ/mol. Questa energia non può rompere il legame  $\text{C=O}$  (710 kJ/mol), ma è sufficiente per rompere un legame  $\text{C-C}$  e in questo modo può spaccare la catena [17].

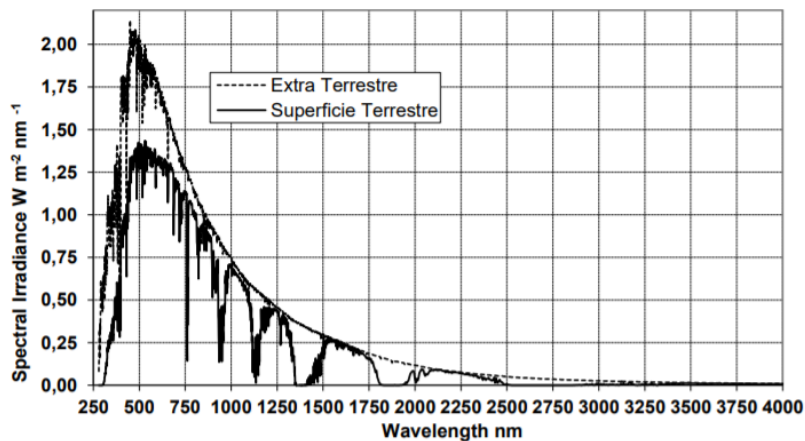
### 5.5.1. RADIAZIONE UV

I fotoni emessi dal sole hanno una frequenza piuttosto eterogenea che comprende la quasi totalità dello spettro elettromagnetico, dalle radioonde fino ai raggi gamma. Tuttavia una volta attraversata l'atmosfera terrestre, una parte dei fotoni interagisce con i gas che compongono i vari strati

dell'atmosfera come idrogeno, vapore acqueo, anidride carbonica e ozono. Lo spettro solare che giunge sulla superficie terrestre è dunque solo una porzione dello spettro completo, proprio grazie all'azione filtrante dell'atmosfera, e varia in base alle condizioni atmosferiche, alla latitudine, all'altitudine, alla stagione, all'ora del giorno e all'inquinamento.

In particolare, come si può osservare nella Figura 5.2 , mediamente nella superficie terrestre giungono solo le radiazioni che vanno dall'ultravioletto (UVB, 280-320 nm) al vicino infrarosso (NIR, 800-3000 nm).

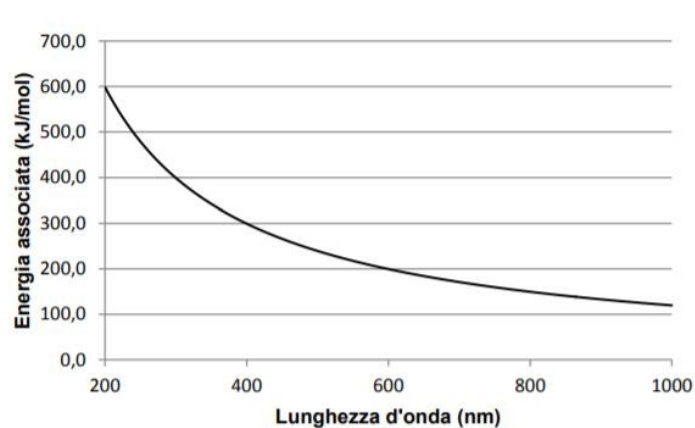
Figura 5.2 - Spettro solare di riferimento misurato fuori e dentro l'atmosfera



La luce contiene dunque una distribuzione di lunghezze d'onda, e ognuna di esse avrà un'energia associata determinata dalla legge di Plank-Einstein  $E=h\nu$ .

Si può facilmente notare che a frequenze più alte corrispondono energie più alte.

Figura 5.3 - Relazione tra lunghezza d'onda della radiazione ed energia



Se consideriamo lo spettro solare che raggiunge la superficie terrestre, e facendo un'analisi delle energie delle singole porzioni di lunghezza d'onda, notiamo che l'energia corrispondente alla porzione UV dello spettro ha energie sufficienti a rompere alcuni legami chimici nei polimeri, com'è mostrato in Tabella 5.1.

Tabella 5.1 - Energia di dissociazione e lunghezza d'onda di riferimento

Legame	kJ/mol	nm
C = O	728	164
C = C	607	196
C = S	540	221
C - C aromatico	519	230
C - F	498	240
O - H	460	260
C - H etilene	443	270
C - C alifatico	335	356
C - Cl	326	366
C - N ammidi	222	538



# CAPITOLO 6: SOLUZIONE PROPOSTA

## 6.1. INTRODUZIONE

Sulla base degli studi fatti a proposito degli effetti dell'ambiente sulle proprietà e capacità del materiale composito in esame, si può notare ancora di più la difficoltà nel riuscire ad avere una economia completamente circolare e nel chiudere il cerchio rendendo gli scarti pressoché nulli.

Come abbiamo visto il limite principale sarà la matrice polimerica. Questa infatti, se soggetta a determinate condizioni ambientali, va a degradarsi in modalità differenti senza assicurare, però, la possibilità poi di recuperare le proprietà momentaneamente perse.

Infatti la problematica maggiore in questo studio è proprio riuscire a trovare una soluzione che minimizzi le perdite di proprietà dei vari componenti e che allo stesso tempo assicuri un buon grado di separazione a fronte di basse spese di energia.

Si può dire che le soluzioni convenzionali generalmente adottate sono basate sul sottoporre il materiale ad alte temperature, portando per la maggior parte a una perdita della matrice polimerica, o a basse temperature che provocano un irrigidimento del polimero e successiva macinazione atta a tritare e suddividere le varie componenti, ma in cambio di un'alta spesa energetica.

La soluzione che andrò a proporre e studiare sperimentalmente sarà legata all'evidente influenza delle radiazioni UV sul materiale composito a matrice termoindurente e fibre di carbonio. Il materiale, sottoposto a radiazione UV, ne risulterà fortemente influenzato e più fragile, perciò questa fase verrà seguita da una macinazione per diminuire la pezzatura e riuscire a separare le due componenti prima legate. Infine avremo bisogno di una separazione per poter andare a distinguere i materiali e poterli poi riutilizzare.

## 6.2. STUDI SPERIMENTALI

A questo punto sono andata alla ricerca di articoli scientifici che discutessero di questo aspetto e che dessero una validità scientifica e una dimostrazione sperimentale della soluzione ipotizzata o, in caso, che smentissero le mie ipotesi, in modo tale da capire se fosse necessario un approccio alternativo.

In un primo studio risalente all'anno 2002 è stata studiata e caratterizzata la degradazione di un composito termoindurente a matrice epossidica e fibre di carbonio esposto a radiazioni ultraviolette e condensazione. Basandosi sull'osservazione della degradazione fisica e chimica, si arriva alla conclusione che queste condizioni ambientali operano sinergicamente causando ampio deterioramento della matrice epossidica, il quale porta a una riduzione nelle proprietà meccaniche. Le proprietà della matrice sono le uniche colpite: la resistenza a trazione trasversale diminuisce del 29% dopo soltanto 1000 h di cicli di esposizione alle radiazioni UV e condensazione, mentre le fibre longitudinali non subiranno alcuna conseguenza nelle proprietà durante il periodo studiato. È stato notato dunque che una estensiva erosione della matrice finirebbe per limitare il trasferimento effettivo del carico alle fibre di rinforzo e porterebbe al deterioramento delle proprietà meccaniche anche lungo la direzione del materiale dominato dalla fibra [18].

Ciò va a supportare la tesi proposta, infatti si può affermare che, in questa determinata condizione e nelle prove eseguite, il campione ha risentito dell'effetto delle radiazioni a livello della matrice, portando a una minore resistenza e maggiore fragilità, e conseguente minore forza di ancoraggio tra matrice e fibra.

Un articolo scientifico del 2006 espone le prove fatte su provini di materiale composito a matrice epossidica e fibre di carbonio.

Sono stati esposti in una camera a lampade Xenon e sottoposti a luce UV, temperatura e umidità. I risultati hanno mostrato che questi fattori possono causare estesa corrosione sulla superficie esterna e all'interno del composito e attaccano l'interfaccia tra matrice e fibre, risultando così una riduzione della resistenza a trazione trasversale e della resistenza a taglio interlaminare. Al contrario la direzione longitudinale non risulta essere molto attaccata [19].

Dunque possiamo notare che i risultati ottenuti con questa determinata metodologia e ricerca sono equivalenti a quelli della precedente, si rafforza inoltre l'idea che verrà attaccata in maniera consistente l'interfaccia tra i due componenti, che è proprio il risultato che ci si aspetta e si desidera per una corretta separazione.

Più recente è invece una ricerca in cui è stata studiata la degradazione fotocatalitica sulla regione d'interfase di materiali compositi in fibra di carbonio a causa dell'esposizione ai raggi ultravioletti (UV) utilizzando la mappatura della forza basata su indentazione AFM.

Le prove si sono sviluppate conservando i campioni in camera ultravioletta (UV) per un tempo prefissato pari a 0; 0,5; 1; 2; 6; 12 e 24 ore, con irraggiamento di  $0,70 \text{ W / m}^2$  ed una temperatura di  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . La mappatura della forza è stata eseguita per generare curve di indentazione dello spostamento del carico "a campo intero", che sono state poi analizzate utilizzando il modello Oliver-Pharr per determinare l'andamento del modulo elastico della regione in prossimità della fibra.

Per il campione di CFRP (composito a matrice polimerica rinforzato con fibre in carbonio) pulito, la regione di spessore dell'interfase è risultata di circa 100-200 nm.

È stato osservato che le dimensioni dell'interfase si riducono con la durata dell'esposizione ai raggi UV. La variazione della reticolazione chimica della resina epossidica in prossimità della regione interfase mediante rottura del legame C-C della fibra di carbonio, porta alla formazione di nuovi gruppi funzionali e legami chimici [20].

Come primo passo è d'obbligo andare a definire cosa si intende per "indentazione AFM".

Il microscopio a forza atomica (AFM, Atomic Force Microscope) è un microscopio a scansione di sonda inventato da Gerd Binnig, Calvin Quate e Christoph Gerber nel 1986. Presenta tre principali modi di funzionamento: misura di forza e imaging.

Le misure di forza permettono di valutare le forze presenti tra la punta dello strumento e il campione in funzione della loro distanza. Questo metodo di funzionamento può essere applicato durante misure di spettroscopia di forza per misurare determinate proprietà del campione, come il modulo di elasticità (Modulo di Young). In particolare, la spettroscopia di forza misura l'interazione e le forze di legame tra singole molecole, sfruttando forze meccaniche di stiramento o torsionali.

L'imaging si basa sul fatto che la forza di interazione tra punta e campione possa essere utilizzata per formare un'immagine tridimensionale della superficie del campione ad alta risoluzione. L'immagine topografica viene costruita registrando la posizione del campione rispetto alla punta e registrando l'altezza della sonda mantenendo costante l'interazione tra la punta e il campione. La topografia della superficie è comunemente visualizzata tramite un grafico a falsi colori.

Oltre all'acquisizione della topografia del campione, possono essere contemporaneamente misurate, ad alta risoluzione, diverse proprietà locali. Esempi interessanti sono sia proprietà meccaniche quali la rigidità del campione o le forze di adesione, che proprietà elettriche, come la conduttività o il potenziale della superficie [21].

Questo studio era finalizzato a valutare l'evoluzione della zona d'interfase, ovvero l'effetto che avevano determinate condizioni ambientali sul legame tra matrice e fibre. I risultati hanno mostrato

una diminuzione sempre maggiore, maggiore era il tempo di esposizione, e la formazione di nuovi legami chimici.

Tutto ciò che è stato argomentato e mostrato fino ad ora trova fondamento e conferma in uno studio del 2018, dove sono stati studiati il meccanismo di durata e danno dei compositi poli (etere-etere-chetone) rinforzati con fibra di carbonio (T300 / PEEK) in condizioni di irradiazione ultravioletta (UV) e condensazione con acqua per 1560 ore.

I risultati a seguito delle prove hanno mostrato che il modulo di trazione è diminuito del 5,4% dopo 1560 ore di esposizione. La microdurezza e il modulo elastico della resina misurati mediante nanoindentazione basata su microscopia a forza atomica sono risultati significativamente aumentati dopo 240 ore di trattamento e poi diminuiti dopo un trattamento più lungo. La temperatura di decomposizione termica è diminuita da 549 ° a 522 ° dopo 840 ore di esposizione a causa della formazione di catene laterali e prodotti a basso peso molecolare indotti dalla radiazione UV.

Il degrado della resina è stato attribuito alla scissione della catena e alla reticolazione ricombinata mediante irradiazione UV e deterioramento idrolitico mediante condizionamento idrotermico, dove la decomposizione ha portato alla formazione di gruppi carbonilici e gruppi idrossilici, nonché alla riduzione dei gruppi eterei. L'analisi al microscopio elettronico a scansione sulle fratture da trazione vicino alla superficie esposta indicava il debonding (separazione) tra fibre e matrice. La resina sulla superficie si è degradata rapidamente e la sua rugosità aumentata da  $30,8 \pm 4,1$  nm a  $88,8 \pm 6,8$  nm dopo 840 ore di degradazione, con la formazione di microfori e microfratture [22].

### 6.3. UNITÀ DI TRITURAZIONE

Sulla base degli articoli, sperimentazioni e prove sopra esposti e i loro risultati, si può affermare che sottoporre il materiale composito a radiazione UV può essere vista realmente come una valida soluzione per portare a una separazione tra le fibre e la matrice, grazie all'irrigidimento, all'aumento della fragilità e alla diminuzione di resistenza, e quindi di presa e ancoraggio alla fibra, della matrice polimerica. La tecnologia da utilizzare deve essere tale da portare questo deterioramento della matrice in un breve tempo ed anche un costo e una spesa di energia moderati e sostenibili.

Dopo questo si avrà un materiale fortemente degradato e fragile che potrà essere sottoposto a una macinazione convenzionale e non criogenica (ovvero a basse temperature).

Questa fase sarà altrettanto importante, infatti servirà a tritare e sminuzzare il materiale in piccole parti in modo tale che la pezzatura sia omogenea e che le fibre di carbonio possano liberarsi dalla

protezione polimerica. La riduzione dimensionale di un rifiuto viene ottenuta quasi esclusivamente per via meccanica con l'ausilio di apparecchiature denominate comunemente trituratori; questi macchinari sono dotati di appositi utensili in grado di trasferire sui materiali costituenti il rifiuto azioni meccaniche di diversa entità e natura, ed in grado di dar luogo alla comminazione di questi.

Queste apparecchiature si differenziano prevalentemente in relazione al diverso tipo di utensili di cui sono dotate, al diverso numero di questi e alla rispettiva velocità di movimentazione. I più comuni trituratori sono dotati di martelli, cesoie, coltelli.

## 6.4. UNITÀ DI SEPARAZIONE

A questo punto, ottenuto il materiale sminuzzato fino alla pezzatura desiderata, ovvero tale da poter separare le fibre di carbonio (dovrà essere molto fine, polverulento, essendo la fibra stessa con diametro di circa 5-8  $\mu\text{m}$ ), si passa alla separazione tra le componenti polimeriche e quelle carboniose. Questa separazione può avvenire in differenti modalità ma le più efficaci in questi determinati casi saranno quelle basate sulla densità, resistenza aerodinamica e inerzia (gravimetriche), oppure quelle sulle proprietà ottiche.

Quelle gravimetriche possono essere di due tipi:

1. basate su un getto d'aria che insufflato va a separare le due componenti in dipendenza dei loro pesi specifici, ovvero il carbonio cadrà anche sotto l'effetto del getto mentre il polimero verrà soffiato verso l'alto grazie all'aria e raccolto in cima alla colonna di separazione. Ciò perché il peso specifico del carbonio è maggiore di quello del polimero;
2. di tipo balistico, il materiale viene sottoposto a una forza di accelerazione seguita da un lancio, maggiore sarà il peso specifico e maggiore sarà la gittata della particella. Questa ricadendo troverà alla base due vasche di raccolta, quella corrispondente a una minore gittata per il materiale polimerico e l'altra per il materiale carbonioso.

Le modalità di separazione per via ottica invece sono composte di sensori, lettori ottici, che vanno a differenziare sulla base della risposta della superficie della particella ai segnali inviati.

Dal punto di vista pratico sarà importante valutare la capacità e efficacia di un processo di separazione, nota la composizione del flusso di massa da trattare. Occorre definire un parametro, la Purezza, che fornisce la quantità dei componenti nei relativi flussi in uscita rispetto al totale, ovvero quanto il flusso in uscita è stato in caso contaminato dall'altro materiale da cui doveva essere separato.

## 6.5. CONCLUSIONE

A questo punto il materiale, originariamente composito e omogeneo, lo troviamo separato nelle sue componenti essenziali e pronto per essere riciclato in maniere differenti e campi differenti. Il suo futuro impiego dipenderà dalle proprietà presenti a questo punto del trattamento. Infatti ora potrà essere venduta ognuna delle due componenti sapendone però come prima cosa le proprietà e capacità prestazionali che offriranno all'acquirente in differenti situazioni e condizioni, saranno veri e propri materiali da poter reimmettere nel ciclo di vita dei prodotti.

# CAPITOLO 7: ECONOMIA CIRCOLARE

## 7.1. DEFINIZIONI

Il termine “Economia Circolare”, o in inglese “Circular Economy”, è stato introdotto e nominato più volte durante la relazione ma mai realmente spiegato, dunque risulta necessario a questo punto darne una definizione calandolo nel contesto del caso studio in esame.

Questo concetto è infatti l’obiettivo di tutto lo studio fatto, la possibilità di un’economia capace di recuperare e reimmettere nel ciclo produttivo ciò che fino a poco tempo fa era definito scarto e irrecoverabile.

In passato si è assistito ad una economia lineare basata sul prelievo di risorse, produzione di beni e loro consumo, e infine produzione dei rifiuti che non potevano essere assorbiti dall’ambiente tali e quali portando ad un accumulo e squilibri all’ecosistema. Ciò ha portato al crescente problema dello smaltimento dei rifiuti prodotti.

Nasce la necessità di chiudere il ciclo socio-economico, ideare tecnologie che siano capaci di trasformare i prodotti in materie prime e risorse da riutilizzare e far riferimento a modelli economici conservativi di risorse.

Si vorrà avere una sostenibilità dello sviluppo, ovvero che la quantità e velocità di risorse prelevate sia minore rispetto a quelle di rigenerazione da parte dell’ambiente.

La concretizzazione di quello che è stato appena esposto sarà tramite:

1. Prevenzione e riduzione della produzione e pericolosità;
2. Riciclo, reimpiego e riutilizzo: tramite la raccolta differenziata e il deposito temporaneo
3. Smaltimento: individuando il metodo più economico nel rispetto della normativa.

## 7.2. PRINCIPI

Con questo approccio nuovo rispetto al passato è necessario rivedere tutte le fasi della produzione e organizzare in maniera differente tutta la filiera coinvolta nel ciclo produttivo. Questo è possibile seguendo 5 principi:

1. Ecoprogettazione: compiere una progettazione già proiettata sul fine vita del prodotto, pensando al suo impiego, smontaggio e ristrutturazione;

2. Modularità e versatilità: privilegiare queste proprietà del prodotto affinché il suo uso si possa adattare al cambiamento delle condizioni esterne;

3. Energie rinnovabili: Utilizzare tali energie favorendo il rapido abbandono del modello energetico basato sulle fonti fossili.

4. Approccio ecosistemico: dare attenzioni all'intero sistema e considerando le relazioni causa-effetto tra varie componenti;

5. Recupero dei materiali: favorire la sostituzione delle materie prime vergini con materie prime seconde provenienti da una filiera di recupero.

### **7.3. L'EUROPA**

Il 14 Marzo 2017 "il pacchetto sull'economia circolare" è stato approvato al Parlamento Europeo. Le 4 direttive, che sono in vigore dal 4 luglio 2018, avranno al loro interno le azioni proposte che contribuiranno a chiudere il cerchio del ciclo di vita dei prodotti, con un aumento del riciclaggio e riutilizzo, portando vantaggi sull'ambiente e l'economia. Questi piani hanno come obiettivo il massimo uso di tutte le materie prime e il ricavarne il massimo valore, favorendo i risparmi energetici e riducendo le emissioni di gas e effetto serra.

Le proposte fatte dalla commissione riguardano l'intero ciclo di vita dei prodotti: dalla produzione e consumo fino alla gestione dei rifiuti, al mercato degli EoW (end of waste) e agli obiettivi percentuali di riciclaggio da raggiungere [23].



# CAPITOLO 8: IL QUESTIONARIO

## 8.1. LO SCOPO

La difficoltà di trovare soluzioni atte a minimizzare il più possibile gli scarti, di attuare un'economia circolare capace di fronteggiare il grande spreco derivante dalle realtà industriali e di optare per tecnologie e strategie all'avanguardia capaci di minimizzare i costi e massimizzare il riuso e riciclo, sono alla base della ricerca compiuta durante il tirocinio.

Questa ricerca, in collaborazione con il CLUSTER Marche e l'Azienda S.E.A., ha avuto l'obiettivo di mettere in evidenza, indagare e capire le principali tipologie di rifiuti in uscita dalle aziende marchigiane, le problematiche e criticità riscontrate nel loro smaltimento e che si prevedono in un futuro prossimo.

Tutto ciò al fine di poter trovare, tramite le varie esperienze, i punti comuni da discutere, migliorare e ottimizzare.

Infatti i materiali compositi polimerici fibrorinforzati in carbonio sono soltanto una delle differenti e innumerevoli sfaccettature di rifiuti presenti di cui è difficile inquadrare i corretti trattamenti per ricavarne una materia prima seconda di ottima qualità e con un mercato che la richieda.

## 8.2. LA FORMULAZIONE DEL QUESTIONARIO

Si è stilato un questionario rivolto alle aziende presenti nella Regione Marche di grandezza medio-grande. Questo campione di 50 tra aziende e imprese è stato per prima cosa contattato telefonicamente e successivamente via posta elettronica, in cui hanno ricevuto il link di riferimento per la compilazione.

Il questionario, dopo le prime domande introduttive finalizzate a identificare l'azienda, il settore produttivo e il numero di dipendenti (la grandezza), era composto di 10 domande, da più generali a più specifiche, per riuscire a comprendere al meglio i problemi derivanti dalla produzione di rifiuti.

In un primo passo venivano richiesti i Codici CER maggiori in uscita, poi si passava a valutare lo spazio di stoccaggio del rifiuto a disposizione ed anche le tecniche e tecnologie utilizzate per smaltire o valorizzare il rifiuto in considerazione. Altri aspetti da considerare erano se si andava a conferire a terzi e soprattutto se risultavano esserci problemi tecnici, burocratici o normativi, che impedissero

una valorizzazione e un riciclo adeguato. Unendo le risposte ottenute si potranno avere spunti per il miglioramento continuo e l'utilizzo delle migliori tecnologie in campo presenti fino ad ora. Da situazioni critiche, come ad esempio la separazione dei compositi studiati, sarà possibile aprire spunti di dibattito e studi atti alle risoluzioni delle difficoltà, andando in contro alle esigenze dei produttori stessi.

# BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

- [1] C. Gianni e C. Francesco, I materiali compositi, Pitagora, 2002.
- [2] V. I. Kostikov, Fibre Science and Technology, 1995.
- [3] W. Callister, Material Science and Engineering: An Introduction, John Wiley & Sons Inc, 1999.
- [4] S. K. Mazumdar, Composites manufacturing: materials, product, and process engineering, CRC Press, 2002.
- [5] D. Chung, Carbon fiber Composites, Butterworth-Heinemann, 1994.
- [6] G. Ciampaglia, Tecnologia dei materiali compositi meccanici ed aeronautici, Roma: IBN Editore, 2003.
- [7] A. Pegoretti, «Compositi polimerici strutturali per l'ingegneria industriale: realtà e sfide tecnologiche,» Trento.
- [8] «www.plasturgica.com» [Online]. Visitato il 6/06/2019.
- [9] E. Reverchon, «Supercritical fluid processing of polymers: composite particles and porous materials elaboration,» 2003. [Online]. Available: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com). Visitato il 25/05/2019.
- [10] «www.sequoo.com,» [Online]. Visitato il 18/05/2019.
- [11] K. I. o. M. & Materials. Brevetto WO2018021645, Luglio 2016.
- [12] G. T. Research. Brevetto WO2018006090, Luglio 2016.
- [13] B. U. o. C. Technology. Brevetto CN106957451, aprile 2017.
- [14] K. U. o. S. & Technology. Brevetto CN107216480, Giugno 2017.
- [15] A. Parenti, I compositi nell'ingegneria strutturale, Esculapio, 2014.
- [16] O. Haillant, Polymer weathering: a mix of empiricism and science, Material Testing Product and Technology News, 2006.
- [17] «www.xpolymers.it,» [Online]. Visitato il 2/06/2019.
- [18] B. Kumar, S. Raman e N. Toshio, «Degradation of Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Composites by Ultraviolet Radiation and Condensation,» 2002.
- [19] «DEGRADATION OF CARBON FIBER/EPOXY COMPOSITES BY XE LAMP AND HUMIDITY,» 2006.
- [20] B. S. Mishra, «Characterization of UV Degraded Carbon Fiber-Matrix Interphase using AFM indentation,» *Experimental and Applied Mechanics*, pp. 175-178, 15 giugno 2017.

- [21] «[https://it.wikipedia.org/wiki/Microscopio\\_a\\_forza\\_atmica](https://it.wikipedia.org/wiki/Microscopio_a_forza_atmica),» [Online]. Visitato il 15/06/2019.
- [22] Y. L. Y. S.-E. I. o. A. E. C. A. U. o. C. Niu, «Effects of UV irradiation and condensation on poly(ether-ether-ketone)/carbon fiber composites from nano- to macro-scale,» *High Performance Polymers, Volume 30*, pp. 230-238, 1 marzo 2018.
- [23] [Online]. Available: [https://ec.europa.eu/commission/priorities/jobs-growth-and-investment/towards-circular-economy\\_it](https://ec.europa.eu/commission/priorities/jobs-growth-and-investment/towards-circular-economy_it).