
SCUOLA DI SCIENZE
Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Recupero di scarti di CFRP tramite pirogassificazione: ottimizzazione del processo e caratterizzazione delle fibre ottenute

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Alexia Annunziata

RELATORE

Chiar.mo Prof. Loris Giorgini

CORRELATORE

Dott. Giorgio Zattini

Anno Accademico 2017-2018

INDICE

1. INTRODUZIONE	1
1.1 Le fibre di carbonio	1
1.1.2 Materie prime	3
1.1.3 Processo produttivo	4
1.1.5 Applicazioni.....	22
1.1.6 Recupero delle fibre di carbonio	25
2. SCOPO	29
3. RISULTATI E DISCUSSIONE	31
3.1 Descrizione dell'impianto.....	31
3.1.1 Ciclo di piro-gassificazione	34
3.1.2 Controllo dei parametri di processo	36
3.2 Ottimizzazione dell'impianto	38
3.2.1 Risultati delle prove.....	41
3.3 Validazione del ciclo di piro-gassificazione.....	61
3.3.1 Osservazioni sperimentali.....	61
4. CONCLUSIONI	68
5. PARTE SPERIMENTALE	71
5.1 Reagenti e materiali	71
5.2 Strumenti e metodi.....	71
5.2.1 Muffola.....	72
5.2.2 Analisi termogravimetrica TGA	73
5.2.3 Microscopia a scansione elettronica (SEM)	75
5.2.4 Spettroscopia Raman	76
6. BIBLIOGRAFIA	79

1. INTRODUZIONE

1.1 Le fibre di carbonio

Il primo utilizzo commerciale delle fibre di carbonio risale al 1879 quando Thomas Alva Edison, ottenendole mediante la carbonizzazione delle fibre di cotone e di bambù, le adoperò nei suoi primi esperimenti come materiale per le sue lampade elettriche [1]. Tali fibre risultavano resistenti al fuoco e quindi ideali per i suoi primi filamenti incandescenti. L'uso delle fibre di carbonio, tuttavia, fu relativamente breve in tale ambito a causa dell'impiego di materiali diversi, di natura metallica, come il tungsteno. Nonostante ciò, l'invenzione di Edison permise, un secolo dopo, di produrre fibre di carbonio a partire da fibre sintetiche.

Si dovranno aspettare gli anni '60 del secolo scorso per vedere un pratico utilizzo commerciale delle fibre di carbonio come agenti rinforzanti. Questa destinazione d'uso contribuirà in modo significativo all'ottenimento di materiali compositi ad elevata resistenza e rigidità, consentendone l'uso come prodotti strutturali in diversi settori quali trasporti, costruzioni edili, isolamento elettrico e termico e prodotti industriali [2].

Le fibre di carbonio sono dei materiali aventi una struttura filiforme. Dal punto di vista della struttura chimica, esse sono composte da una miscela di carbonio amorfo e, soprattutto, carbonio grafite. La presenza di quest'ultimo comporta una disposizione planare degli atomi di carbonio secondo simmetria esagonale regolare, caratterizzata da forti legami covalenti tra gli atomi di carbonio in ogni piano e legame di tipo Van der Waals tra i piani. Ciò si traduce in proprietà fisiche e meccaniche altamente anisotrope per la fibra di carbonio, che mostra un modulo molto elevato.

I piani principali nei cristalli di grafite sono allineati lungo l'asse della fibra. Tuttavia, nella direzione trasversale, l'allineamento può essere circonferenziale, radiale, casuale o una combinazione di queste disposizioni. A seconda di quale di queste disposizioni esista, le proprietà come il modulo e il coefficiente di espansione termica nella direzione radiale e circonferenziale della fibra possono essere diverse da quelli in direzione assiale o longitudinale. (Figura 1)

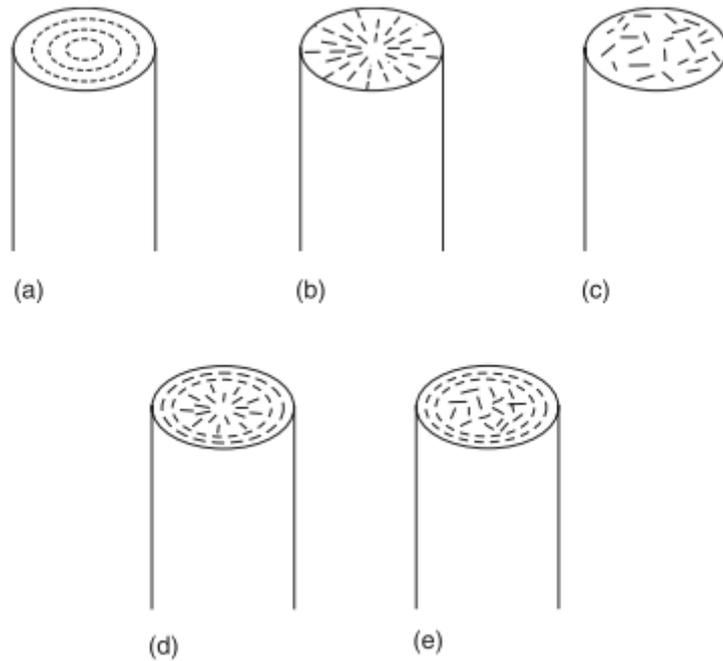


Figura 1. Disposizione dei cristalli di grafite in direzione trasversale all'asse della fibra: (a) circonferenziale, (b) radiale, (c) random, (d) radiale e circonferenziale, (e) random e circonferenziale

Nelle fibre commerciali si osserva comunemente una struttura a due zone, chiamata *skin-core*, con disposizione degli strati di carbonio casuale nel nucleo e allineati parallelamente al perimetro della fibre nella superficie [3], come si può vedere nel dettaglio in Figura 2.

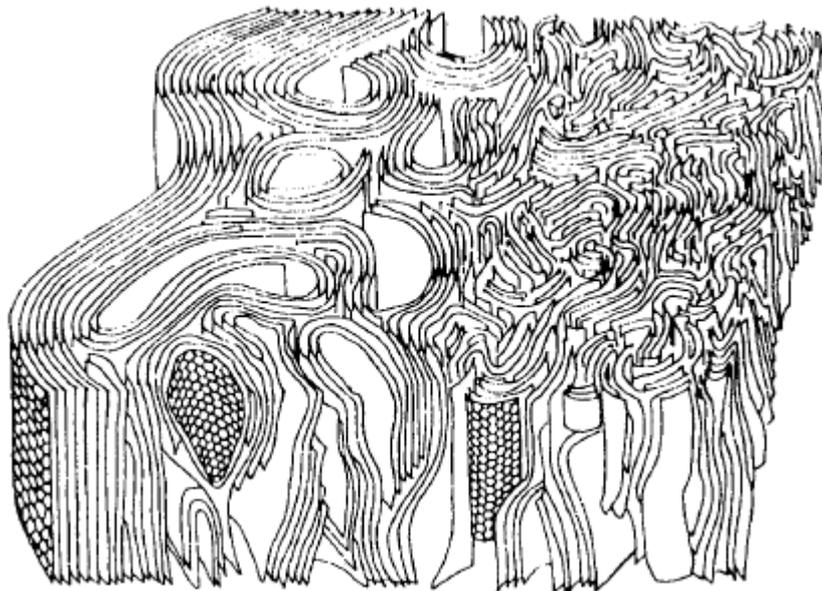


Figura 2. Combinazione di unità strutturali all'interno di una fibra di carbonio (struttura *skin-core*)[4]

Ad influire inoltre sul comportamento sia fisico che chimico che meccanico delle fibre è anche il precursore usato come materia prima per la produzione delle stesse. [3]

1.1.2 Materie prime

Le fibre di carbonio sono prodotte attraverso trattamenti termici ad elevata temperatura su diversi materiali polimerici, chiamati precursori. La possibilità di poter partire da diversi precursori fa sì che la produzione delle fibre di carbonio richieda condizioni diverse per l'ottenimento di prodotti finali di qualità soddisfacenti. [1]

I principali materiali di partenza utilizzati come materia prima sono il rayon, la pece (pitch) ed il poliacrilonitrile (PAN).

Fibre di carbonio da rayon

Le prime notizie relative all'utilizzo del rayon come precursore risalgono ad Edison, come già accennato precedentemente, per la descrizione di un filamento incandescente ottenuto dalla carbonizzazione di un filamento di cellulosa. Nel 1950, Abbott [3] sviluppò un processo per convertire il rayon in fibra di carbonio mediante una carbonizzazione alla temperatura di 1000° C; le fibre così ottenute mostravano però una resistenza a trazione limitata, (280 MPa). In seguito, nel 1959, la Union Carbide iniziò la produzione commerciale di fibre analoghe, caratterizzate però da una maggior resistenza a trazione, arrivando a valori fino a 700 MPa [5] [6]. In quegli anni, diverse compagnie si interessarono alla produzione di fibre di carbonio, sviluppando processi differenti, per esempio inserendo un processo di pretrattamento delle fibre per migliorare sia la resa che la velocità di reazione.

Le più importanti applicazioni per queste fibre riguardavano il rinforzo di resine fenoliche utilizzate per la produzione di materiali ablativi in campo militare. Fu in questo scenario che lo U.S. Air Force Material Laboratory a Dayton, Ohio, si inserì supportando e finanziando lo sviluppo di fibre di carbonio ad alto modulo [3].

Fibre di carbonio a partire da PAN[3]

La produzione di fibre di carbonio a partire da PAN, invece, si deve ad Houtz , il quale notò che le fibre di poliacrilonitrile si trasformavano in un materiale nero e resistente alla fiamma grazie ad un trattamento termico a 300 °C in aria.

Nel 1960 la Du Pont mise a punto un processo per la produzione di una fibra ignifuga, nota e commercializzata con il nome di Black Orlon , la quale possedeva una forza del 40% del materiale di partenza. Nello stesso anno Johnson, Philip e Watts aggiunsero a tale processo uno step di allungamento delle fibre durante il trattamento di stabilizzazione riuscendo ad ottenere delle fibre caratterizzate da un modulo di Young dell'ordine dei 420GPa.

Questo processo è tutt'ora il processo di produzione delle fibre di carbonio a partire dal poliacrilonitrile.

Fibre di carbonio da pece (pitch)[7]

La produzione delle fibre di carbonio a partire da peci, sottoprodotti della raffinazione del petrolio è datata al 1963, grazie ad Otani il quale notò che alcune peci erano filabili e quindi convertibili in fibre di carbonio. Diverse furono le peci analizzate. Tra tutte, quelle ottenute dal polivinilcloruro risultarono essere le migliori presentando un modulo di Young di 20-50 GPa. Tali fibre di carbonio furono commercializzate a partire dal 1970 ad opera delle Kurcha Chemical Industries e tutt'oggi rimangono le uniche disponibili sotto forma di fili continui.

Quindici anni dopo (1985) la Ashland Company iniziò la produzione di fibre di carbonio utilizzando le peci di petrolio come materia prima.

Tutte queste fibre erano però caratterizzate da un comportamento isotropo e da un basso modulo. La produzione di fibre di carbonio da peci con carattere anisotropo si deve invece a Lewis e Singer, i quali focalizzarono la loro attenzione sulla mesofase, un liquido cristallino formato dalle peci, che permetteva di orientare preferenzialmente le strutture grafittiche delle fibre di carbonio. Le fibre così realizzate presentavano un modulo di Young superiore ai 600 GPa.

1.1.3 Processo produttivo

Come detto, le fibre di carbonio vengono prodotte industrialmente mediante pirolisi controllata di apposite catene polimeriche chiamate precursori. Tale trattamento si può descrivere attraverso 4 fasi [2]:

- *Filatura (spinning)*, in cui il precursore viene filato. A differenza del PAN e del pitch, il rayon non subisce la fase di filatura, in quanto si presenta già sotto forma di fibra.

- *Ossidazione o stabilizzazione*, realizzata in un range di temperatura che va dai 200 ai 400 °C in cui le fibre vengono rese infusibili, in modo da non subire ritiri e modifiche nella forma durante le fasi successive del trattamento termico.
- *Carbonizzazione*, processo in assenza di ossigeno in cui le fibre stabilizzate vengono sottoposte ad un elevato intervallo di temperatura (800 -1600 °C) per rimuovere le impurità non carboniche, tra cui idrogeno, ossigeno e azoto.
- *Grafitizzazione*, ultimo stadio, eseguito a temperature che raggiungono i 3000 °C, in cui le fibre subiscono un allungamento che conferisce un modulo più elevato grazie all'ottenimento di un'orientazione preferita del reticolo cristallino.

Nel processo di produzione da rayon e PAN, inoltre, viene realizzata una trazione (stretching) delle fibre per aumentare la compattazione dei cristalli di grafite.

Processo produttivo a partire da PAN

Il PAN è un polimero atattico lineare, ottenuto mediante poliaddizione di acrilonitrile, ed è il precursore più importante per la produzione di fibre di carbonio. È un polimero termoplastico con una temperatura di transizione vetrosa di circa 120 °C e tendenza a decomporsi, sopra i 370 °C, prima di fondere: di conseguenza, deve essere prodotto attraverso processo di *wet spinning* usando solventi altamente polari. Infine, prima della carbonizzazione, è indispensabile la fase di stabilizzazione, che serve ad ottenere un intermedio infusibile che preservi la struttura originale della fibra.

Più del 90 % di tutte le fibre di carbonio prodotte commercialmente, utilizzate per il rinforzo del materiale polimerico, sono basate su questo polimero. Solo una parte minore viene prodotta da pece [7].

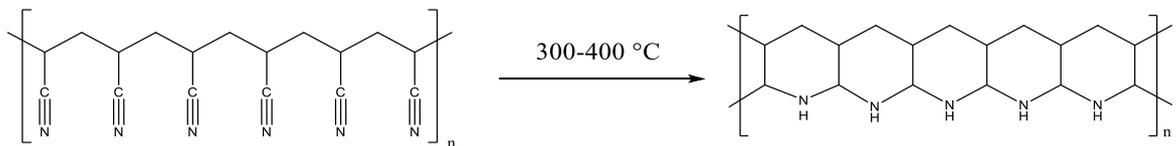
La produzione industriale delle fibre di carbonio, a partire dal PAN, comprende una prima fase in cui il polimero viene trasformato in fibra attraverso un processo di filatura ad umido[2]. In tale processo il polimero viene disciolto in un opportuno solvente¹ per ottenere una soluzione che successivamente viene fatta passare attraverso una filiera. L'estrusione si esegue in una vasca contenente un liquido coagulante che solidifica il

¹ I solventi dimetilformamide (DMF) e dimetilacetamide (DMA) sono solitamente preferiti per la filatura a umido oggi. Per i precursori di carbonio, tuttavia, vengono utilizzati anche solventi inorganici come acido nitrico, cloruro di stagno e tiocianato. In ogni caso la tecnologia di filatura e soprattutto il solvente adoperato sono quasi sempre protetti da brevetto [7].

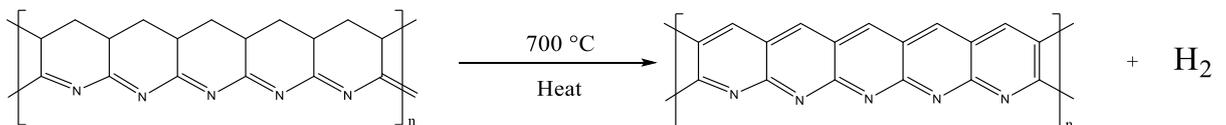
filo uscente da ogni singolo foro della piastra, mentre il solvente è solubile nel liquido coagulante. [8]

La fibra così ottenuta viene sottoposta in seguito ad una serie di processi chimici che possono essere schematizzati come segue:

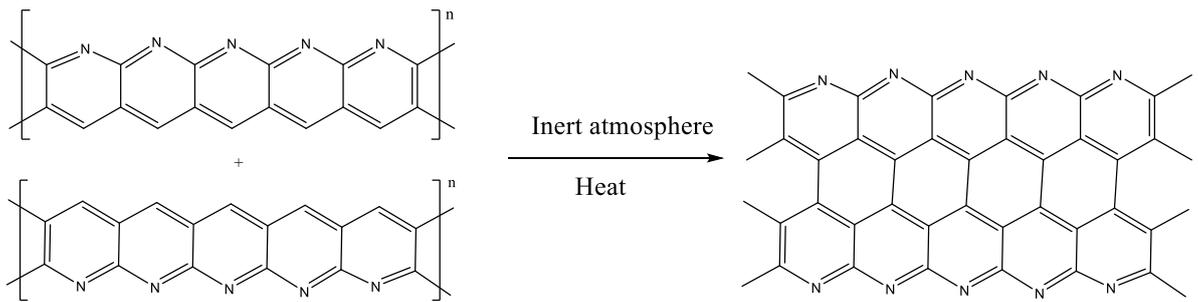
- Nel **primo stadio**, le fibre di PAN vengono sottoposte ad un processo sia di riscaldamento in 'aria fino a temperature di 300-400 °C, sia di stiraggio, durante il quale le catene polimeriche vengono allineate nella direzione di stiro.[3] In questa fase l'energia fornita sotto forma di calore rompe il legame trivalente esistente tra azoto e carbonio e determina la formazione di una struttura ciclica ad anello chiamata "tetraidropiridina".



- Aumentando la temperatura fino a 700 °C, sempre in presenza di aria, avviene il processo di "**ossidazione**", durante il quale vengono rotti i legami esistenti tra carbonio e idrogeno con formazione di anelli aromatici, maggiormente stabili e rigidi, e con liberazione di idrogeno allo stato gassoso. Durante questa fase si osserva una variazione nel colore, si passa infatti dal bianco del poliacrilonitrile al giallo-marrone fino ad arrivare al nero del poliacrilonitrile ossidato. [7]

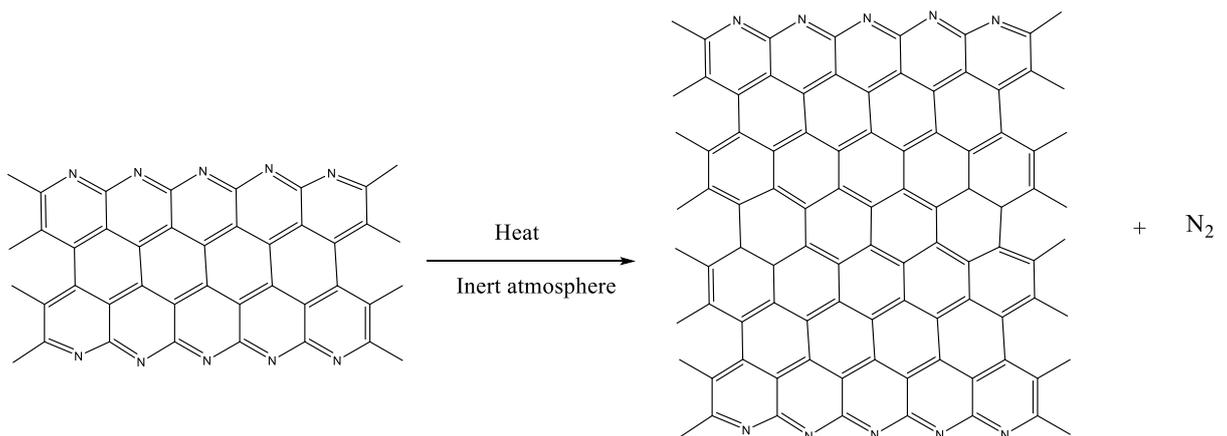


- Successivamente si realizza la **carbonizzazione**, processo eseguito in atmosfera inerte. In questa fase le catene aromatiche precedentemente formate, si fondono lateralmente mediante eliminazione di atomi di idrogeno, che si libera in forma di gas. Il risultato di questo processo è la formazione di polimeri costituiti da tre catene di anelli aromatici i quali presentano alle estremità laterali atomi di azoto (N).



- Aumentando la temperatura, sempre in assenza di aria, fino a valori di circa 1300 °C, gli atomi di azoto vengono gradualmente eliminati come azoto molecolare (gassoso) a seguito della progressiva fusione laterale dei polimeri per realizzare catene sempre più lunghe.

Importante è mantenere la tensione sui filamenti per migliorare l'orientamento molecolare [3].



- Le fibre carbonizzate vengono infine sottoposte ad un trattamento di grafitizzazione, aumentando ulteriormente la temperatura fino ai 3000°C, temperatura a cui la loro struttura diventa sempre più ordinata [2].

Il risultato finale è la formazione di polimeri a struttura grafite pressoché pura, continua e regolare in cui i piani sono allineati nella direzione di stiro.

Processo produttivo a partire da pece

Le fibre prodotte a partire da questi precursori possono essere di due tipi: isotrope o anisotrope. Le prime sono caratterizzate da basse proprietà meccaniche, mentre quelle anisotrope presentano eccellenti proprietà meccaniche, per cui vengono utilizzate come rinforzo [7].

Quest'ultime vengono prodotte processando la mesofase, ottenuta per trattamento termico tra 400 e 450°C e consistente in cristalli liquidi aventi un ordine molecolare intermedio tra quello dei cristalli e quello di un liquido. Per ottenere le fibre di carbonio, la mesofase viene sottoposta ad un processo chiamato *melt spinning*. Mentre passano attraverso la filiera, le molecole di mesofase vengono allineate nella direzione del filamento; successivamente i filamenti vengono poi raffreddati per congelare l'orientamento molecolare. La pece mesofasica è un materiale termoplastico e, di conseguenza, appena estrusa, deve essere stabilizzata mediante reazioni chimiche ossidative impiegate per reticolare le fibre. Lo scopo del trattamento è quello di reticolare le fibre cercando di minimizzare la perdita di elementi carboniosi.

Nella fase successiva, i filamenti sono carbonizzati a temperature intorno a 2000 °C in modo da eliminare gli elementi non carboniosi che vengono volatilizzati sotto forma di metano, idrogeno, acqua, ossido, biossido di carbonio e altri gas.

Il resto del processo di trasformazione della struttura in forma grafitica è simile a quello eseguito per i precursori poliacrilonitrilici [3], come mostra lo schema in **Figura 3** riportata di seguito.

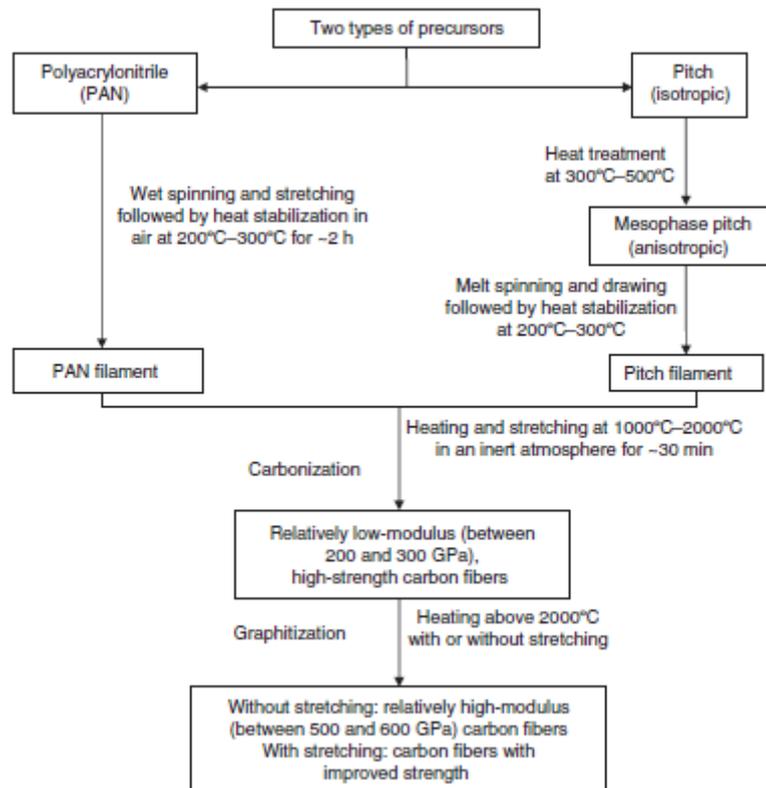


Figura 3. Schema di processo delle fibre di carbonio mediante l'utilizzo di due diversi precursori [3]

L'aumento della temperatura di trattamento finale migliora il grado di orientazione preferenziale all'interno della fibra e quindi il modulo delle fibre pitch-based.

Confronto tra le fibre prodotte da diversi precursori

La versatilità in termini di materia prima e conseguentemente in termini di processo, fa sì che le fibre di carbonio posseggano caratteristiche differenti.

Dal processo che utilizza come materia prima il PAN si ottengono fibre di carbonio turbostratiche, ovvero con struttura cristallina formata da piani in cui i fogli di atomi di carbonio sono uniti in modo casuale o ripiegati insieme; tali fibre sono caratterizzate da un'elevata resistenza alla trazione. Dal processo che adopera pece (pitch), invece, si ottengono fibre di carbonio grafitiche caratterizzate da elevato modulo di Young ed alta conducibilità termica, indice di una maggior grafitizzazione dei precursori [3] [9][10].

Il processo tecnologico di produzione delle fibre di carbonio da pece richiede temperature più basse e costi più contenuti rispetto al processo di produzione dalle fibre

di PAN. I vantaggi principali consistono nelle fasi di produzione relativamente brevi e nel fatto che il processo non richiede la fase di tensione dei filamenti.

Come si è visto, la resistenza ed il modulo elastico delle fibre realizzate sono strettamente collegati (vedi **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**), in primis, alla composizione chimica del precursore e in secondo luogo, al riscaldamento finale e al grado di orientamento assiale dei piani cristallini interni alla fibra ottenuta mediante allungamento [8][10][11]. Anche il comportamento chimico-fisico delle fibre di carbonio dipende fortemente dal precursore utilizzato come materia prima per la realizzazione delle fibre.

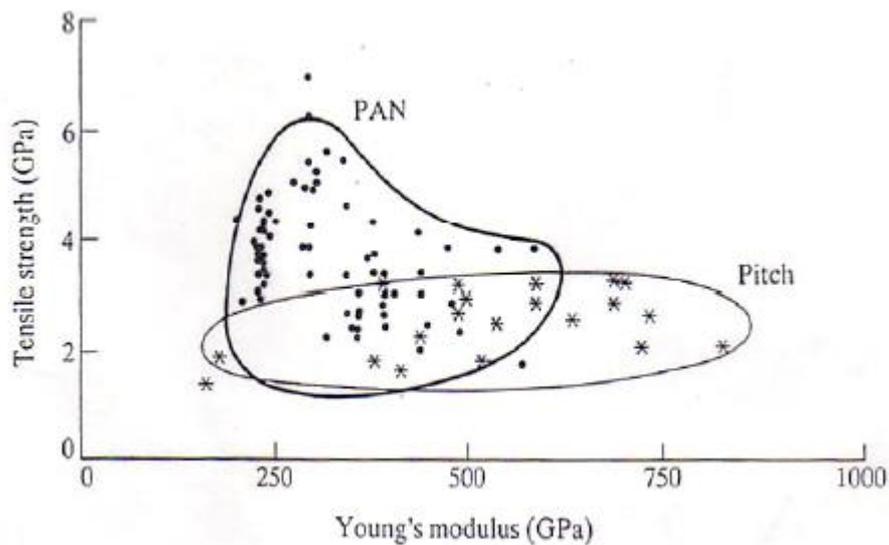


Figura 4. Proprietà di fibre da PAN e da pece (pitch) [12]

Sulla base della struttura e del grado di cristallizzazione vengono classificate in: alto-modulo (HM), modulo intermedio (IM) ed alta resistenza a trazione (HT) in funzione del rispettivo valore di modulo.

$$\text{HM } (\uparrow 300 \text{ GPa}) < \text{IM } (\approx 300 \text{ GPa}) < \text{HT } (\downarrow 300 \text{ GPa})$$

Come già accennato, le fibre di carbonio trovano la loro più vasta applicazione nel campo dei materiali compositi con il ruolo di rinforzo.

I materiali compositi si ottengono dalla combinazione di materiali di diversa natura e con diverse proprietà, separati da un'interfaccia ben definita, uno dei quali funge da

“matrice” e l’altro da “rinforzo”. Questa combinazione permette di ottenere proprietà, soprattutto meccaniche (di qui il termine “rinforzo”), nuove o migliorate rispetto a quelle dei materiali di partenza presi singolarmente [13]. Tali effetti “sinergici” permettono di poter “progettare” i materiali in funzione dell’applicazione desiderata; per esempio, nei materiali compositi a matrice polimerica si uniscono le elevate proprietà meccaniche delle fibre (vetro, carbonio, etc) con l’elevata duttilità della matrice (polimero).

Tale idea non è particolarmente nuova: fin dall’antichità i materiali da costruzione venivano perfezionati inserendo fasi fibrose, quali ad esempio paglia, all’interno dell’argilla per la produzione di mattoni nell’antico Egitto.

Ciò che caratterizza i materiali compositi moderni, tuttavia, è la capacità di ottenere prodotti con struttura e proprietà controllate su scala microscopica [14].

Come detto, i materiali compositi sono generalmente costituiti solamente da due fasi, una continua, la matrice, ed una fase discontinua, il rinforzo, separate da un’interfaccia che può essere eventualmente modificata dalla presenza di agenti accoppianti. All’interno di un materiale composito, inoltre, è possibile trovare anche filler o riempitivi inerti, i quali svolgono la funzione di riduzione del contenuto di matrice tipicamente per una diminuzione dei costi, come nella formulazione dei materiali polimerici “tradizionali”.

Due sono le tipologie di matrici che possono essere adoperate: termoplastiche o termoindurenti. Il loro scopo è quello di trasferire gli sforzi al rinforzo, proteggere le fibre da danneggiamenti meccanici e da agenti chimici e atmosferici, ritardare la propagazione delle fratture a tutto il composito ed infine donare la forma del composito. Anche i rinforzi possono essere di due tipi, possiamo avere sia particelle che fibre; queste ultime possono a loro volta essere lunghe o corte. Il loro compito è quello di ricevere e scaricare gli sforzi e impartire rigidità al composito.

La natura chimica, le dimensioni (lunghezza e diametro), l’orientazione e la quantità delle fibre utilizzate contribuiscono a determinare le proprietà del materiale ed il suo costo finale [3]. In Figura 5 vengono mostrate le curve sforzo/deformazione per alcuni tipologie di rinforzi fibrosi.

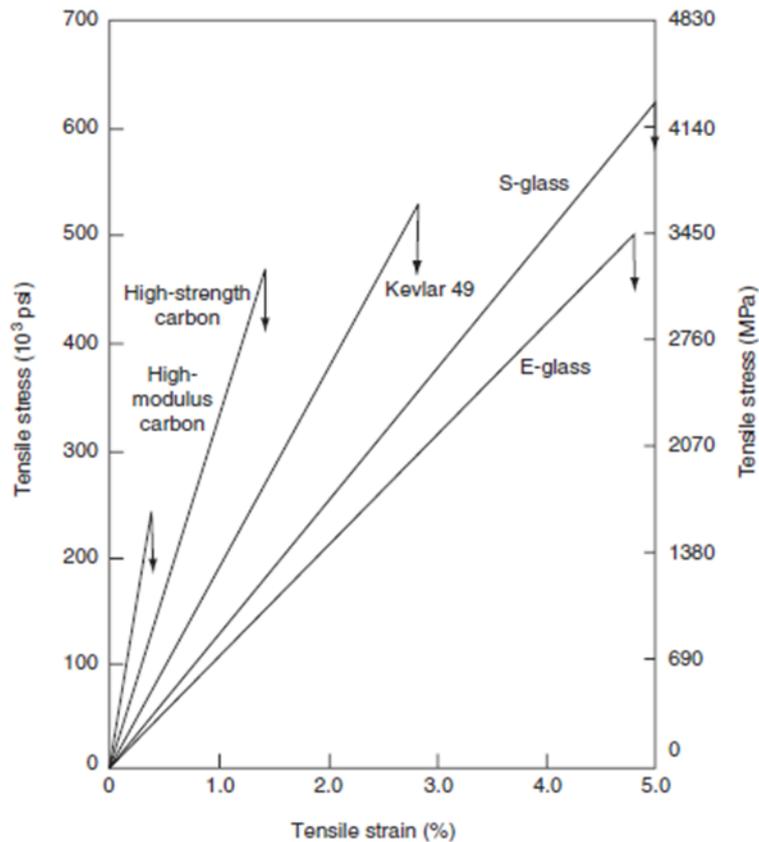


Figura 5. Curve sforzo/deformazione per alcune tipologie di rinforzi fibrosi [3]

Nella zona di transizione fibre-matrice, si identifica una terza zona, molto importante per il comportamento del composito: l'interfaccia. Questa determina in maniera decisiva le proprietà del composito, e può essere modificata per mezzo di trattamenti superficiali del rinforzo. Questi trattamenti, che vanno sotto il nome di *sizing*, hanno lo scopo di migliorare l'adesione e la bagnabilità del rinforzo alla matrice e trasferire gli sforzi dalla matrice alle fibre. Non ultimo, il *sizing* permette una migliore maneggiabilità e lavorabilità delle fibre lunghe nei processi di tessitura.

L'efficienza del rinforzo richiede dunque una buona adesione fibra-matrice la quale può essere realizzata mediante un meccanismo che può essere:

- Chimico: le specie chimiche presenti sulla superficie delle fibre reagiscono con quelle della matrice
- Meccanico: si crea sulla superficie un'opportuna rugosità così da impedire lo scorrimento fibra-matrice
- Interazioni elettrostatiche di Van der Waals

Il parametro che caratterizza l'efficacia del rinforzo è il rapporto superficie/volume, il quale deve essere il più alto possibile. Ne consegue che gli agenti di rinforzo che meglio

rispondono a tale caratteristica sono quelli di tipo fibroso e lamellare. In aggiunta a ciò, la forma e le dimensioni del rinforzo influiscono notevolmente su proprietà finali del composito, in particolare, sull'anisotropia e sull'isotropia. Questo è il motivo per cui molto spesso ci si riferisce all'*aspect ratio*, ovvero al rapporto tra la lunghezza ed il diametro del rinforzante. All'aumentare del rapporto d'aspetto, si ha un aumento dell'anisotropia del sistema. Nel caso dei rinforzi fibrosi, essi sono contraddistinti da un rapporto d'aspetto maggiore di 1, il che li rende materiali anisotropi; nei rinforzi particellari e laminari, invece, si ha un *aspect ratio* minore di 1, da cui consegue un carattere isotropo del materiale finale.

Tra le diverse tipologie di materiali compositi, nel presente lavoro di tesi, l'attenzione verrà focalizzata essenzialmente sui materiali compositi rinforzati da fibre, nel dettaglio da fibre di carbonio.

Tecniche di lavorazione dei materiali compositi

Un tratto fondamentale è rappresentato dalla vasta gamma di lavorazioni e tipi di produzione che possono essere eseguite per l'ottenimento di materiali compositi rinforzati da fibre.

Tra le tipologie di materiali compositi che si possono ottenere, troviamo le lamine, caratterizzate da un comportamento anisotropo.

La produzione di una struttura composita rinforzata inizia con l'incorporazione di un gran numero di fibre in uno strato sottile di matrice per formare una lamina (vedi Figura 6), il cui spessore è di solito nell'intervallo di 0,1-1 mm [3].

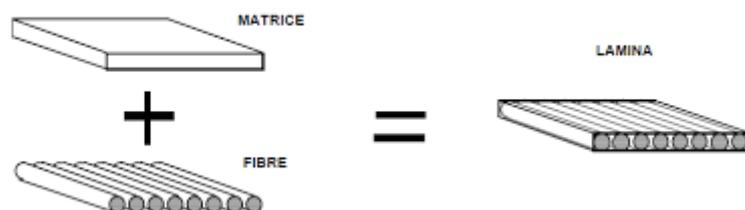


Figura 6. Schematizzazione della formazione di una lamina [15]

Come già detto in precedenza, le fibre possono essere di due tipologie:

- Corte: caratterizzate da meno difetti interni e quindi migliori proprietà meccaniche, ma con una resistenza globale del composito decisamente minore

in quanto la trasmissione delle sollecitazioni avviene inevitabilmente attraverso la matrice che è caratterizzata da proprietà minori.

- Continue: (dette anche lunghe) le quali assicurano una migliore trasmissione delle sollecitazioni se disposte nella direzione di sollecitazione, a meno di difetti locali [3]. Queste ultime possono essere disposte all'interno della matrice o in un orientamento unidirezionale (cioè, tutte le fibre in una direzione Figura 7a, in cui si avrà la massima resistenza e modulo nella direzione longitudinale delle fibre ma, nella direzione trasversale, la sua forza e il modulo saranno molto bassi), in un orientamento bidirezionale (cioè, fibre in due direzioni, di solito perpendicolare tra loro, Figura 7b, in cui la resistenza e il modulo possono essere variati usando diverse quantità di fibre nelle direzioni longitudinale e trasversale.), o in un orientamento multidirezionale (cioè fibre in più di due direzioni, Figura 7c).

Una lamina, per di più, può anche essere ottenuta usando all'interno della matrice delle fibre corte (discontinue), le quali possono essere disposte in orientamento unidirezionale (Figura 7c) o in orientamento casuale (Figura 7d).

Infine, con l'orientamento casuale delle fibre (Figura 7e), è possibile ottenere uguali proprietà meccaniche e fisiche in tutte le direzioni nel piano della lamina ottenendo un materiale isotropo.

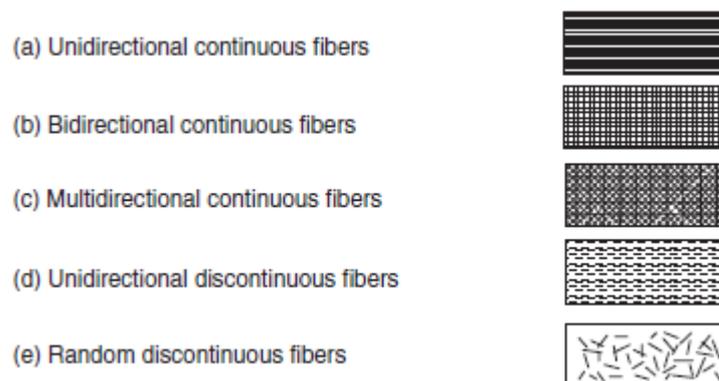


Figura 7. Disposizione delle fibre all'interno della matrice polimerica [3]

L'orientamento bi- o multidirezionale delle fibre è ottenuto mediante tessitura [3].

Dalla tessitura si ottengono veri e propri prodotti tessili, con trama e ordito, utilizzati per realizzare manufatti che richiedono prestazioni meccaniche più elevate e peso contenuto. Se il numero di fibre in ordito è uguale a quelle in trama, si ottiene un tessuto bilanciato, se invece le fibre in ordito sono in numero superiore a quelle in trama, si ottiene un tessuto sbilanciato.

I tessuti sono differenziati, oltre che dalla percentuale di trama-ordito, anche dallo stile; essi sono prodotti intercalando ordito e trama secondo un motivo regolare oppure intrecciato. Esistono molti tipi di armature (modo in cui viene eseguito l'intreccio trama/ordito) realizzabili, le principali sono: *plain*, *twill*, *satina*, *unidirezionale*.

Il tipo di armatura, a parità di fili, non influisce sulla resistenza meccanica di un tessuto, ma gli conferisce un diverso comportamento per quanto riguarda rigidità e deformabilità.

Nella tessitura *plain*, (Figura 8a), i filamenti di trama passano una volta sopra ed una volta sotto quelli di ordito, come si può vedere dalla figura. Ciò fa sì che il materiale abbia una resistenza uniforme nelle due direzioni (tessuto bilanciato), riducendo al minimo la possibilità di scorrimento di una fibra rispetto all'altra. Tuttavia, questo motivo provoca una bassa capacità di adattamento verso superfici irregolari, in quanto i vari fili sono scarsamente indipendenti. In questa categoria, si inserisce anche la tessitura *basket*, (Figura 8b), in cui due o più orditi sono incrociati con due o più trame, ottenendo un sistema meno ondulato e più forte rispetto alle *plain* ma, meno stabile. Viene pertanto usato in tessuti costituiti da fibre spesse per evitare un'elevata arricciatura.

Nella tessitura *twill*, (Figura 8c), due filamenti di trama vengono fatti passare una volta sopra ed una sotto quelli di ordito; si tratta sempre di un tessuto bilanciato ma, con una miglior capacità di adattarsi alle superfici irregolari. È possibile realizzare anche una tessitura *twill* dove ad ogni mandata di trama si alzano metà dei fili di ordito. In questo modo si ottiene sempre un tessuto bilanciato ma, con una miglior adattabilità a forme complesse.

Nella tessitura *satina*, (Figura 9d), invece, si ha che la trama scavalca più fili di ordito (da 2 fino ad 8), con una sequenza alternata. Ne risulta un tessuto comunque bilanciato ma, estremamente flessibile.

Appartengono alla categoria dei tessuti non bilanciati gli *unidirezionali*. Si tratta di tessuti che hanno la prevalenza dei fili orientati in una direzione, generalmente in ordito.

Questa composizione può essere ottenuta sia con un minor numero di fili in uno dei sensi, sia

con un filato di titolo più basso. I tessuti così realizzati vedono il loro impiego in manufatti sollecitati a trazione o a flessione lungo un solo asse, oppure per aumentare la resistenza in una determinata direzione, di uno stratificato con tessuti bilanciati, aggiungendo un tessuto di questo tipo nell'orientamento opportuno.

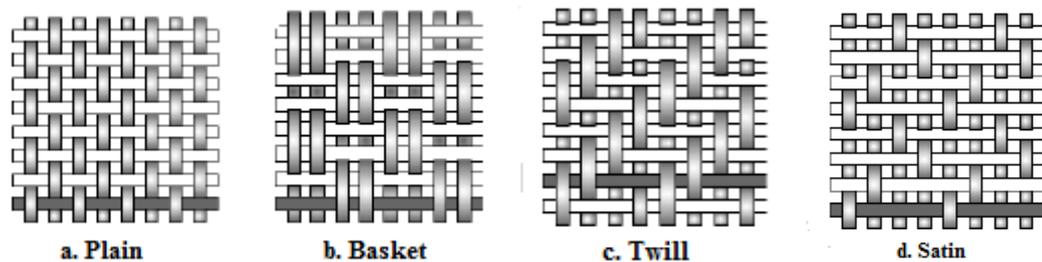


Figura 8. Esempi di tessitura delle fibre lunghe [10]

Per la produzione dei materiali compositi varie sono le tecniche che possono essere utilizzate. Tali processi, in cui le fibre vengono incorporate all'interno di una matrice polimerica, possono essere divisi in due grandi categorie. Nella prima categoria, le fibre e la matrice vengono lavorate direttamente nel prodotto finito o nella struttura. Esempio di ciò sono la *poltrusione* che comprende un sistema completo d'impregnazione ed essiccamento delle fibre in cui la forma finale viene fornita al componente durante il passaggio nella trafilatura sagomata dello stampo [8]. La tecnica di *Filament Winding* è un processo di produzione automatizzato, in cui i filamenti impregnati di resina vengono avvolti su un corpo rotante detto mandrino. Grazie a questa tecnologia, cambiando l'angolo di rotazione è possibile ottenere manufatti di diverso tipo [8].

Nella seconda categoria, le fibre vengono invece incorporate nella matrice per preparare fogli pronti per lo stampo che possono essere immagazzinati e successivamente lavorati per formare strutture laminate [3]. Appartengono a questa categoria le tecniche di laminazione manuale, *Sheet Moulding Compound (SMC)* e *Bulk Moulding Compound (BMC)*.

La tecnica della *laminazione manuale (Hand Layup)* viene essenzialmente utilizzata per la fabbricazione di compositi avanzati. Consiste nel depositare il gel coat all'interno dello stampo, precedentemente rivestito da uno strato di distaccante con l'aiuto di un pennello o pistola a spruzzo. Una volta che il rivestimento in gel si è indurito, vengono

posizionati manualmente i rinforzi in fibra sotto forma di rotolo; l'aggiunta dei vari strati dipenderà dallo spessore desiderato. Per migliorare la compattezza dei vari strati, vengono adoperati dei rulli che oltre a bagnare accuratamente il rinforzo, rimuovono anche l'aria intrappolata. L'ultima fase prevede l'inserimento degli stampi all'interno di autoclavi dove, grazie all'azione combinata della pressione e della temperatura, il laminato viene consolidato.

La sequenza di impilamento viene stabilita in fase di progettazione ed è caratterizzata da un codice di laminazione. Questa fase è fondamentale data la forte anisotropia dovuta all'utilizzo di fibre lunghe e deve essere coerente con gli stress subiti durante la vita d'uso del materiale.

Le diverse lamine possono essere caratterizzate da diversi spessori e materiali, tuttavia è preferibile l'utilizzo di prepregs che abbiano la medesima tipologia di matrice in modo da agevolare l'adesione tra le diverse lamine ed evitare il verificarsi dei fenomeni di delaminazione [8].

L'orientazione delle lamine viene elencata in sequenza a partire dalla prima lamina deposta, utilizzando una barra di separazione che indica la disposizione angolare dei vari laminati. Il codice identificativo si trova all'interno di parentesi quadre che delimitano l'inizio e la fine del codice. Nel caso in cui, due o più strati adiacenti sono orientati con lo stesso angolo, si può evitare la ripetizione del numero utilizzando un pedice. Alcuni esempi di sequenze di orientazione delle varie lamine sono mostrati in Figura 9: Sequenze di laminazione [0/90/0] (a), [45/30/45] (b), [0/+45/-45/90/-45/+45/0] (c) [3]

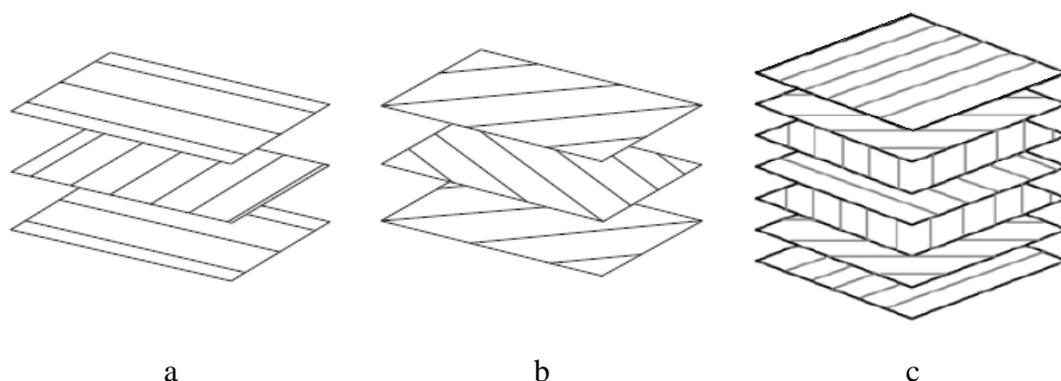


Figura 9: Sequenze di laminazione [0/90/0] (a), [45/30/45] (b), [0/+45/-45/90/-45/+45/0] (c) [3]

Per limitare la distorsione dei componenti dovuta sia alla contrazione termica a seguito del ciclo di consolidamento che all'applicazione di carichi esterni (fenomeno di "accoppiamento" delle deformazioni) è frequente il ricorso a sequenze di laminazione simmetriche rispetto al piano di mezzeria del laminato. Infine, se il laminato è *ibrido*,

ovvero costituito da lamine di natura diversa, il codice standard contiene anche l'indicazione della natura delle fibre. Per esempio:

$$[0_2G/45_{Gr}/90_{Gr}]_s ; [03_B/\pm 45_{Gr}/902_{Gr}]_s$$

dove G indica il vetro (*glass*), Gr il carbonio (*graphite*) e B il boro (*boron*).

La quantità di fibre da disporre in una determinata direzione dipende dalle sollecitazioni di esercizio del componente, la sequenza, invece, viene assegnata in modo da ridurre i problemi di accoppiamento così da prevenire la distorsione del laminato per effetto degli sforzi termici residui o dei carichi esterni applicati.

Con l'acronimo *SMC* (*Sheet Molding Compound*) si fa riferimento ad una tecnologia di stampaggio di compositi che utilizza fogli preimpregnati rinforzati tipicamente con fibre corte (10-60 mm) orientate casualmente. La matrice è una resina termoindurente (a base poliestere o vinil-estere) alla quale possono essere aggiunti filler per la creazione di pezzi di grandi dimensioni [16]. Per la precisione però, la sigla *SMC* fa riferimento ad un semilavorato di partenza che può assumere diverse forme come rappresentato in Figura 10. In ogni caso si tratta di un processo di produzione continuo, che permette l'ottenimento del preimpregnato in rotoli.

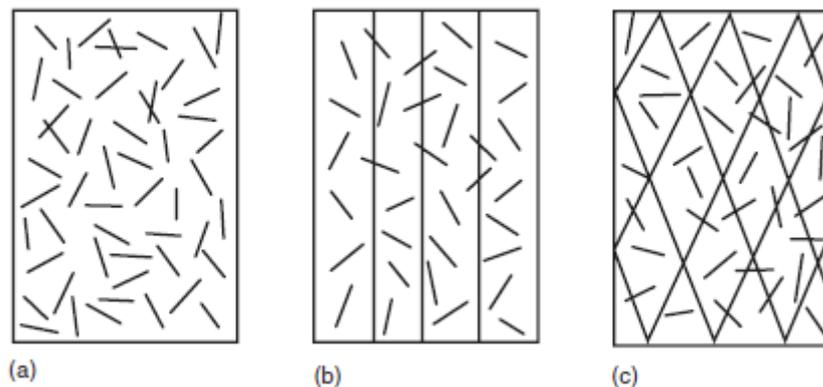


Figura 10. Vari tipi di SMC: a) SMC-R, b) SMC-CR, c) XMC [3]

Alcune delle possibili varianti di SMC sono [17]:

- LP-SMC (low profile SMC), caratterizzato da un restringimento inferiore allo 0.05% vol. che viene utilizzato per la realizzazione dei pannelli delle carrozzerie delle automobili;
- LS-SMC (low-shrink SMC), presenta una maggior riduzione in termini di volume rispetto a LP-SMC, ma comunque inferiore all'1% in volume. Di solito

comprende miscele di poliesteri per la produzione di laminati nell'ambito delle grandi strutture;

- HMC (high modulus compounds), utilizza un alto contenuto di fibre di vetro corte (50-60% wt) che vengono applicate soprattutto nel campo automobilistico come supporti per radiatori, telaio delle portiere [18];
- XMC (cross-wound molding compound), presenta un'alta percentuale di fibre di vetro continue (fino all'80% in peso) disposte mediante tecniche di avvolgimento. Utilizzato dai produttori automobilistici come rinforzo strutturale per i paraurti [18];
- R-D-O-C-SMC, utilizza varie combinazioni, in termini di lunghezza e direzione, delle fibre. Esempio: *SMC-CR*, costituito da uno strato di fibre unidirezionali continue posizionate su di uno strato di fibre corte orientate in modo casuale. La quantità di fibre di ciascun tipo è indicata da numeri rispettivamente dopo le lettere C (*Continuous*) ed R (*Random*). (*SMC-C40R30*);
- Low-pressure SMC, utilizza basse pressioni (inferiori ai 100psi). Questo metodo di stampaggio presenta dei problemi di processo dovuti al basso livello di viscosità che conferisce una non perfetta qualità delle superfici;
- SMC LITE, sviluppato sia da Premix Inc. che da Ashland Chemical in collaborazione con Nero Plastics and Kenworth Truck Co.; consiste in una lavorazione condotta a bassa pressione/bassa temperatura permettendo di ottenere un prodotto più leggero senza intaccare la qualità della superficie.

Un tipico impianto che viene utilizzato per la produzione di fogli SMC, è riportato in Figura 11.

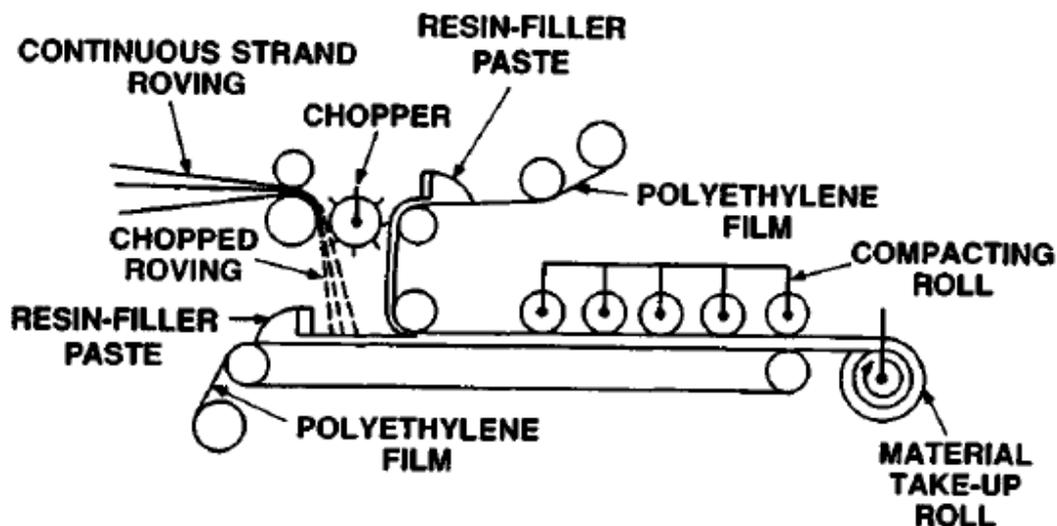


Figura 11. Schema delle operazioni per la produzione di un foglio SMC [19]

Miscelando meccanicamente i vari componenti (resina, additivi e filler) si ottiene una pasta che viene depositata su due pellicole di polietilene, una superiore ed una inferiore. Lo spessore della pasta su ognuna delle pellicole è determinato dalla regolazione di due racle. Le fibre corte vengono invece depositate casualmente sulla pasta spalmata sul foglio inferiore. Nel caso di preparazione di fogli SMC-CR, le fibre continue vengono depositate sul foglio superiore mentre le corte sempre depositate casualmente su quello inferiore.

I due fogli di PE con resina e fibre vengono congiunti passando attraverso un rullo in modo da formare un unico strato di resina e fibre racchiuso tra fogli di PE, che fungono da supporto e che permettono una facile manipolazione dei prepregs. Successivamente il prepreg viene fatto passare attraverso una serie di rulli compattatori ed avvolto poi attorno ad un rullo di avvolgimento [3]. Lo stadio finale di compattazione tra i rulli viene utilizzato per uniformare lo spessore e migliorare l'impregnazione delle fibre nella matrice. I rotoli, infine, vengono fatti "maturare" per un certo periodo (es. 2-5 giorni a 30 °C) prima dello stampaggio, in modo da permettere alla resina di raggiungere la viscosità desiderata.

Le tipologie di SMC sono dunque molto varie e la scelta per il caso specifico viene effettuata in base al costo di produzione, resistenza alla corrosione, al calore, alla fiamma e alle proprietà elettriche. Ciò che influenza un composito realizzato tramite SMC è dunque sia la composizione del prepreg che il modo in cui esso viene lavorato. [20].

I preimpregnati per stampaggio possono anche essere prodotti usando un processo discontinuo, con l'ottenimento non di un rotolo ma di una massa di resina e fibre (Figura 14): in questo caso la materia prima ed il processo di lavorazione prendono il nome di *BMC (Bulk Moulding Compounds)*. Il processo viene realizzato in uno o più speciali miscelatori discontinui in serie, uno per la preparazione della pasta (matrice polimerica miscelata con cariche ed additivi) e l'altro per la dispersione delle fibre all'interno della pasta [21]. Il rinforzo rappresenta il 10%-30% in peso del prepreg. A seconda dell'applicazione finale, i compositi BMC sono formulati per ottenere un ottimo controllo dimensionale, ottima resistenza alla fiamma, alla corrosione e buona stabilità al colore.

A differenza dei prepregs per SMC, quelli per BMC presentano un contenuto di fibre inferiore e di minor dimensioni: questo fa sì che i manufatti ottenuti tramite BMC presentino generalmente caratteristiche meccaniche inferiori ad analoghi manufatti prodotti tramite SMC. Tuttavia, grazie a possibilità di formulazioni più flessibili rispetto all'SMC, si possono ottenere preimpregnati con minor viscosità e migliori caratteristiche di scorrimento. Questo fa sì che la tecnologia BMC sia preferibile e particolarmente adatta per lo stampaggio di manufatti che richiedono elevata precisione del dettaglio e/o geometrie complesse.



a)



b)

Figura 14: rotoli di prepreg per SMC (a); prepreg per BMC (b)

La scelta della tecnologia deriva dall'analisi di diversi fattori quali: il tipo di materiali designati (agente rinforzante e matrice), la complessità del pezzo e la velocità di produzione richiesta [9].

1.1.5 Applicazioni

Le fibre di carbonio sono disponibili da molti anni e dalla loro scoperta ad oggi molti sono i miglioramenti, significativi, che sono stati apportati alle proprietà notevoli, come resistenza alla trazione, rigidità, bassa densità, conduttività elettrica e inerzia chimica [2].

La sostituzione dei precursori a base di cellulosa con i precursori PAN ha fornito fibre di carbonio con una buona resistenza e migliorato i moduli.[10] Negli anni '80, il governo degli Stati Uniti rese obbligatorio per le applicazioni militari l'uso del precursore PAN fabbricato negli Stati Uniti, contribuendo ad un aumento della produzione di precursori PAN nello stato. Con il cambiamento della situazione politica mondiale, il fabbisogno di fibre di carbonio nelle applicazioni militari è diminuito. L'enfasi si è spostata sulle applicazioni commerciali che producono beni di consumo, contribuendo ad un allargamento delle possibili applicazioni [10]. Pertanto, non sorprende che le fibre di carbonio, un decimo dello spessore di un capello umano, siano coinvolte in un'intera gamma di applicazioni che le ha rese componenti della nostra vita quotidiana.

La figura di seguito illustrata, mostra le tendenze e i tassi di crescita annuali dei materiali composti in fibra di carbonio fino al 2020 [2]. Dopo la tempesta della crisi finanziaria del 2009, il mercato delle fibre di carbonio è gradualmente aumentato.



Figura 12. Andamento della crescita del mercato delle fibre di carbonio[22]

Il settore industriale nel suo complesso, escludendo l'aerospaziale e gli articoli sportivi, dovrebbe rappresentare oltre il 75% del consumo totale di carbonio entro il 2020.

Tra gli ambiti in cui non si può prescindere dall'impiego di materiali compositi ritroviamo il settore aereo e marino, il campo sportivo e l'automotive. Quest'ultimo rappresenta un mercato ancora di nicchia data la complessità del processo di realizzazione delle fibre che comporta costi molto elevati. Per questo motivo, l'utilizzo di fibre di carbonio per la produzione di telai, carrozzeria e interni è presente attualmente soltanto nelle aziende automotive di lusso. Altre applicazioni le riscontriamo anche nell'elettronica (schede di circuiti stampati), nell'energetico (pale per l'energia eolica)[2], nell'industria petrolifera (ad es. piattaforme petrolifere offshore e barre di pompaggio di olio utilizzate per il sollevamento di olio sotterraneo)[5] e nell'industria medica ma anche nel campo spaziale (si pensi alle strutture satellitari[15] e ai pannelli solari[16]).

Il principale utilizzo delle fibre di carbonio è rappresentato dal campo aereo e marino, grazie al suo rapporto resistenza / peso che supera di gran lunga quello di qualsiasi metallo. Dalle ultime previsioni di mercato globale relative all'Organizzazione dell'aviazione civile internazionale (ICAO)[23], il traffico aereo mondiale annuale dovrebbe aumentare, fino ad un raddoppiamento, nei prossimi 15 anni grazie al progresso tecnologico che sempre più fornisce sviluppi vantaggiosi in termini di riduzione del consumo di carburante e di emissioni di CO₂ [24][25]. Un modo per

ridurre le emissioni di CO₂ è la diminuzione del peso dell'aeromobile. I CFRP rispondono bene a questa richiesta, poiché una parte in CFRP è più leggera del 25-30% rispetto alla stessa parte in metallo convenzionale e inoltre, rispetto al metallo, i CFRP consentono un aumento di resistenza, durata alla corrosione e miglioramenti nel comportamento a fatica e nelle caratteristiche di tolleranza al danno.[26] Tutto questo è stato reso possibile dalla capacità di poter realizzare forme complesse mediante la tecnologia dello stampaggio, il che ha ridotto i costi di realizzazione. [24] Alla luce di questi vantaggi, è facile intuire il perché dell'utilizzo dei CFRP nei velivoli commerciali. La domanda in tale ambito tenderà ad aumentare in modo sostanziale a seguito della domanda di grandi aziende aerospaziali (come Boeing e Airbus) per lo sviluppo di materiali compositi in fibra di carbonio [2], [27].

L'applicazione dei CFRP in articoli sportivi va dall'irrigidimento delle scarpe da corsa, alle mazze da hockey, alle racchette da tennis, mazze da golf fino ai telai delle biciclette. Viene utilizzato anche nei caschi per gli scalatori, i motociclisti e in tutti gli sport dove vi è il rischio di subire un trauma cranico. Il vantaggio derivante dalla riduzione del peso conduce a migliori prestazioni grazie alle velocità più elevate e manovre rapide realizzabili negli sport agonistici, come le gare ciclistiche e le gare in canoa. [3] La riduzione del peso, senza subire perdite dal punto di vista della rigidità, rappresenta un grande vantaggio anche nel caso delle racchette da tennis, degli sci o ancora nel campo delle mazze da golf in cui una maggior leggerezza si traduce in uno swing più veloce e in una guida più lunga.[3]

Altre applicazioni riguardano il campo medico grazie al carattere "radiotrasparente" delle fibre di carbonio, ovvero la caratteristica di risultare trasparente ai raggi X [4]. Le fibre di carbonio le ritroviamo inoltre nell'ambito delle infrastrutture, in cui i compositi rinforzati con fibra di carbonio stanno sostituendo l'acciaio per rinforzare le strutture in calcestruzzo, in quanto leggeri, disponibili sottoforma di fibre lunghe e non arrugginiscono. La caratteristica leggera li rende convenienti da installare [28], [29], [4]. Rimanendo sempre nella tipologia di fibre di carbonio continue, un ulteriore impiego riguarda i diaframmi acustici in altoparlanti e microfoni. [30].

1.1.6 Recupero delle fibre di carbonio

La continua ricerca e l'innovazione tecnologica in questo settore hanno contribuito al raggiungimento di un ruolo di primaria importanza dei materiali compositi, non solo da un punto di vista tecnologico, poiché hanno soppiantato in diversi campi d'applicazione i materiali tradizionali, ma anche da un punto di vista commerciale, essendo oggetto di una crescente domanda. Con l'aumento della quantità di CFRP prodotti ed utilizzati, aumentano di pari passo sia le quantità di materiale di scarto ottenuto durante la produzione e trasformazione dei compositi, sia le quantità dei manufatti a fine vita. Con queste premesse cresce sempre più anche la consapevolezza ambientale ed economica della necessità di riciclare scarti e rifiuti provenienti da tali manufatti [31]. La politica di gestione dei rifiuti nell'Unione Europea mira a limitare l'impatto dei rifiuti sull'ambiente e a creare l'efficienza dei rifiuti promuovendoli come risorsa [32]. In questo quadro, lo smaltimento rappresenta l'ultima strada percorribile. In questo contesto il recupero dei compositi rinforzati in fibra di carbonio rappresenta una grande sfida. La grande difficoltà del riciclo di questi materiali è dettata dalle condizioni di lavorazione estreme richieste dai processi di recupero, che ne fanno innalzare i costi anche per via dei limiti ambientali e delle legislazioni governative. L'utilizzo di tali condizioni di processo è dettato da diverse ragioni [33]:

- I CFRP utilizzano in gran parte polimeri termoindurenti per le loro matrici, risultando in materiali che non possono essere rifusi o rimodellati.
- Raramente i compositi sono costituiti esclusivamente da fibre di carbonio e matrice. Nella maggior parte dei casi essi sono combinati con altre tipologie di rinforzo (fibre aramidiche, fibre di vetro, inserti metallici) i quali creano rifiuti multifasici difficilmente separabili.
- Non esiste una composizione standard quindi c'è una grande variabilità tra i prodotti di scarto.
- Identificare le diverse composizioni è tecnicamente impegnativo, rendendo problematica la raccolta e la separazione da altri tipi di rifiuti in termini di costi e rapidità d'analisi.

I vantaggi derivanti dal riciclo si verificano quando un materiale viene reintrodotta con successo all'interno di un sistema di produzione di un manufatto secondario. Soltanto

in questo caso, si può sostituire un materiale vergine con uno riciclato [34]. Dal punto di vista ambientale, un processo di riciclo risulta essere idoneo quando la somma degli impatti provenienti dal processo è inferiore agli impatti combinati derivanti da un trattamento alternativo dei rifiuti e dalla produzione di materiale vergine [35]. I potenziali guadagni provenienti dal riciclo sono influenzati, perciò, dal tipo e dalla quantità di materiale vergine che può essere sostituito dopo il processo di riciclo e anche dall'impatto ambientale che implica il processo di recupero [34]. In particolare, i materiali compositi in fibra di carbonio rientrano tra i materiali più interessanti per un recupero della fibra di rinforzo proprio grazie ai costi (energetici ed ambientali) necessari alla produzione di fibra vergine. La possibilità di poter sviluppare un mercato per le fibre riciclate, contraddistinte come detto da un alto valore aggiunto, ha spinto ricercatori ed ingegneri da tutto il mondo a sviluppare tecnologie sempre più promettenti. È in questo scenario, inoltre, che diventa sempre più fondamentale il concetto di economia circolare sostenibile. La possibilità, infatti, di trasformare questi rifiuti in una risorsa preziosa e chiudere l'anello con un approccio *cradle-to-cradle* è essenziale per l'uso continuo del materiale all'interno di un'economia circolare [36].

I principali metodi di riciclo applicati ai CFRP sono due [37]:

- Meccanico
- Termico o chimico

Nel primo caso, il recupero avviene senza separazione delle componenti attraverso processi meccanici quali triturazione, frammentazione, fresatura. Il prodotto finale, sotto forma di polvere, viene però adoperato esclusivamente come filler scarsamente rinforzante per la produzione di manufatti dal basso valore aggiunto[38], si pensi al campo edile. Un esempio è l'idea, venuta ad un gruppo di ricercatori della Washington University, di migliorare le proprietà del calcestruzzo permeabile rinforzandolo con fibra di carbonio riciclata. I ricercatori hanno aggiunto scarti di fibra di carbonio, ricevuti da impianti di produzione di Boeing Company, ad una miscela di calcestruzzo permeabile ed hanno osservato un notevole miglioramento sia in termini di performance che in termini di durata del manufatto [39].

Nel riciclo mediante trattamento termico o chimico si esegue invece una decomposizione dei componenti polimerici della matrice permettendo un recupero delle

fibre, le quali possono essere recuperate con modeste proprietà meccaniche e quindi idonee alla produzione di nuovi compositi polimerici [40]. Il metodo chimico, in linea generale, prevede l'utilizzo di mezzi reattivi in grado di decomporre la frazione polimerica in condizioni per nulla blande. Altre tecniche invece prevedono l'utilizzo di sistemi più raffinati come ad esempio l'uso di sostanze chimiche supercritiche per dissolvere la matrice polimerica. Liu et al.[41] riportano l'utilizzo di acido nitrico per decomporre il composito epossidico a 90 ° C per 20-100 h, con un ottimo mantenimento delle proprietà meccaniche delle fibre recuperate, testimoniato dalla resistenza alla trazione dell'1,1% circa. Il suo scarso utilizzo però è dettato da una bassa tollerabilità nei confronti di contaminanti e da una bassa riproducibilità nelle applicazioni ingegneristiche su larga scala; inoltre l'utilizzo di pericolosi solventi e reagenti, oltre ad aggravare l'impatto ambientale[37], richiedono impianti e misure di contenimento e controllo particolarmente costosi e di difficile gestione.

Il recupero per via termica, invece, è tipicamente caratterizzato da un elevato consumo energetico e consiste nella degradazione delle componenti organiche, costituenti la matrice del composito, per opera del calore ad alte temperature. Questo processo, eseguito in assenza di ossigeno per evitare la combustione delle fibre oltre che della matrice, è chiamato pirolisi.

La pirolisi è nota anche con il nome di termolisi o piroscissione e consente il recupero del rinforzo fibroso in condizioni idonee per un futuro impiego. Se a questo si lega anche una riduzione degli oneri ambientali legati al processo stesso di recupero, ecco che gli aspetti positivi del processo aumentano.

Una lista non esaustiva di aziende che utilizzano la pirolisi come tecnologia di recupero dei CFRP [42][43] viene riportata di seguito:

- CFKValley Stade Recycling GmbH & Co KG [44], il cui impianto, situato a Wischhafen, Germania, produce un macinato e tritato delle fibre di carbonio. Il processo consiste in:
 - Frantumazione e selezione dei materiali in base al tipo di fibra e stato di lavorazione (scarti di fibra di carbonio asciutta, materiali preimpregnati, parti a fine vita);

- Pirolisi: per recuperare completamente le fibre di carboni mediante trattamento termico in ambiente inerte;
 - Affinamento: condizionamento personalizzato della superficie della fibra;
 - Taglio: lavorazione di fibre di carbonio in modelli tagliati e fresati;
 - Personalizzazione: personalizzazione del prodotto in base alle richieste
- ELG Carbon Fibre [45], la quale ricicla fibre secche, preimpegnati e laminati in un impianto situato a West Midlands, UK, offrendo un processo di frantumazione e decomposizione termica in assenza di ossigeno
 - MIT-RCF [46] , ricicla tutte le tipologie di rifiuto CFRP mediante pirolisi offrendo un processo di stampaggio 3-DEP™ che permetta la fabbricazione di parti sostenibili con fibre di carbonio rigenerate.

A seconda delle condizioni applicate, sulla superficie delle fibre [47] può rimanere resina non pirolizzata oppure uno strato di carbonio pirolitico (char). Una possibile soluzione per minimizzare questi effetti, ed ottenere fibre pulite, è data da un secondo breve trattamento termico in ambiente ossidante che permette l'ossidazione selettiva del char e l'ottenimento di fibre quasi del tutto prive di eventuali residui carboniosi[48], come dimostrato in una sperimentazione precedente [49].

Ricerche di letteratura [33] [37] [50] hanno dimostrato il confronto tecnico tra le tre metodologie di riciclo. Da tale confronto emerge che il trattamento termico risulta essere il più idoneo per il riciclo di compositi rinforzati in fibra di carbonio per via della qualità della fibra di carbonio recuperata che può quindi essere utilizzata in applicazioni di alto livello. Il confronto in termini di consumi energetici di metodi meccanici, termochimici e di riciclo chimico è stato presentato da Wong, K[51] . Da questo studio è emerso che il consumo energetico del processo di pirolisi è moderato rispetto ad altri processi largamente adottati su scala industriale. Il processo di pirolisi, dunque, appare come il metodo praticabile e promettente per il recupero non solo efficace ma, anche per produrre fibre di buona qualità [36].

2. SCOPO

Le fibre di carbonio sono elementi rinforzanti unici grazie alle loro eccellenti proprietà, che coniugano elevata resistenza e leggerezza ai materiali nei quali vengono inseriti. La loro grande versatilità ha fatto sì che trovino utilizzo in diversi ambiti: automotive, aerospaziale, sportivo ma, anche in campo medico, energetico (es. eolico) e in edilizia.

I vantaggi derivanti dall'utilizzo delle fibre di carbonio in questi settori hanno portato negli anni ad un aumento di ricerche finalizzate allo sviluppo di tecnologie di produzione sempre più efficienti e competitive. Parallelamente, negli ultimi anni, la ricerca si è spostata anche a tecnologie legate al "fine vita" ed alla gestione degli scarti, per permettere un riutilizzo delle fibre stesse per produzioni secondarie.

Le caratteristiche indispensabili per il successo di una tecnologia di recupero delle fibre sono: mantenimento delle proprietà meccaniche, basso impatto ambientale e bassi costi di gestione del processo. Ad oggi queste tecnologie sono catalogabili in 3 categorie: meccanico, chimico e termico. I processi di riciclo possono essere condotti in diverse modalità permettendo di ottenere differenti proprietà nel prodotto.

Tra tutte le tecnologie disponibili, la pirolisi, appartenente al riciclo termico, risulta essere ad oggi la più promettente in termini di recupero di energia e materiale[36]. Diversi, infatti, sono gli studi sul riciclo di CFRC che hanno dimostrato la fattibilità del processo. Tanto però si può ancora fare per migliorare il grado di pulizia delle fibre di carbonio. Si è visto, infatti, che la decomposizione termica in assenza di ossigeno permette sì un buon recupero, ma la superficie di fibra ottenuta risulta essere ricoperta ancora da uno strato sottile di carbone pirolitico. La presenza di questo residuo può andar ad influenzare le proprietà meccaniche delle fibre rigenerate. Per evitare che questo accada, si è pensato di associare al processo di pirolisi un ulteriore trattamento, condotto in atmosfera ossidante, che consente di eliminare lo strato di residuo. Il presente lavoro di tesi sperimentale, condotto presso il dipartimento di Chimica Industriale in stretta collaborazione con l'azienda Curti S.p.A, si inserisce all'interno di questo quadro e si pone l'obiettivo di ottimizzare su scala pilota semi-industriale un processo innovativo, basato sull'esperienza acquisita da un precedente lavoro di ricerca .

Il processo è caratterizzato da una fase di pirolisi, seguita da una fase di ossidazione controllata (per semplicità indicata con il termine "gassificazione") necessario per l'ottenimento di fibre di

carbonio riciclate con proprietà molto simili a quelle delle fibre vergini, pronte così per un nuovo utilizzo in diversi contesti aziendali. La caratteristica innovativa dell'impianto pilota, situato presso il Parco Torricelli di Faenza, è quella di permettere la conduzione delle due fasi nel medesimo reattore batch.

L'obiettivo sarà, quindi, il trattamento di scarti di lavorazione di CFRP nell'innovativo impianto di piro-gassificazione, identificando i migliori parametri di processo in grado di garantire un adeguato recupero delle fibre di carbonio con proprietà idonee tali da consentire un loro riutilizzo in prodotti ad alte prestazioni.

Il lavoro di tesi è stato perciò suddiviso in due parti.

Nella parte iniziale ci si è concentrati sullo studio delle variabili impattanti il processo di piro-gassificazione in modo da determinarne per ciascuna il valore ottimale. L'impianto pilota è stato utilizzato per trattare quantità crescenti di scarti di fibre di carbonio, fino ad arrivare alla carica massima di circa 10 kg. La pirolisi è stata condotta ad una temperatura di 500 °C mentre la successiva fase di gassificazione, necessaria per la rimozione del sottile strato di carbonio amorfo generato dalla degradazione della resina, è stata condotta a temperature comprese tra 500 e 520 °C, in modo da ottenere fibre prive dei residui non volatilizzati durante la pirolisi. La messa a punto del processo ha riguardato la scelta di temperatura, tempo di permanenza, flusso di aria in gassificazione, quantità di materiale trattato, variati singolarmente durante diverse prove condotte allo scopo di individuare le migliori condizioni di trattamento.

La valutazione delle varie prove è stata effettuata sottoponendo le fibre di carbonio recuperate (rCF) a diverse analisi atte ad esaminarne le condizioni e proprietà termiche e morfologiche, utilizzando sia metodi semplici, come la valutazione delle perdite di peso in muffola, che tecniche strumentali più sofisticate come TGA, SEM-EDX e microscopia Raman.

Una volta raggiunte le condizioni di processo utili per l'ottenimento di rCF con le proprietà desiderate, si è passati alla fase finale di validazione del ciclo termico di piro-gassificazione, con lo scopo di dimostrare come questo processo innovativo consenta di recuperare delle fibre prive di residuo di matrice e con diametri quasi invariati rispetto a quelli di partenza, segno di un trattamento di recupero ottimale, capace di eliminare completamente la resina senza intaccare le fibre di carbonio.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

Il processo utilizzato per il riciclo delle fibre di carbonio è rappresentato da un impianto di pirogassificazione, ovvero un singolo reattore in cui sono realizzabili sia lo stadio di pirolisi che quello di ossidazione selettiva del *char* residuo dopo la pirolisi. Grazie a sperimentazioni precedenti infatti è stato possibile osservare come le fibre di carbonio, dopo il trattamento di pirolisi, mostravano in superficie un leggero strato di residuo carbonioso amorfo dovuto alla pirolisi della matrice polimerica; allo scopo di eliminare tale residuo, ottenendo fibre pulite, è stata associata alla pirolisi un successivo stadio di ossidazione controllata, che per praticità definiremo col termine “gassificazione”. È in questa fase del progetto che si inserisce questo elaborato di tesi, proponendosi, appunto, come un proseguo di precedenti lavori.

Per la scelta dei parametri relativi al trattamento termico in atmosfera inerte, sono stati utilizzati, come punto di partenza, i risultati ottenuti dal precedente studio, mentre per la fase di gassificazione si è reso necessario uno scale-up dal processo in scala laboratorio.

Il lavoro può essere concettualmente suddiviso in 2 parti: una prima di ottimizzazione del processo, il cui obiettivo è stato quello di individuare le condizioni ottimali del processo di pirogassificazione necessarie per ottenere fibre prive di residuo superficiali, ed una seconda di validazione, al fine di verificarne la ripetibilità e consistenza dei risultati.

3.1 Descrizione dell’impianto

Il nucleo di questo elaborato è rappresentato dall’impianto pilota che ha sede nell’incubatore tecnologico del Parco Torricelli di Faenza. La progettazione e realizzazione dell’impianto è stata eseguita in collaborazione con la Divisione Energia dell’azienda Curti Costruzioni Meccaniche S.p.A., con sede a Castel Bolognese. Uno schema dell’impianto, che ne descrive le parti fondamentali, è riportato in Figura 13 e successivamente brevemente descritto.

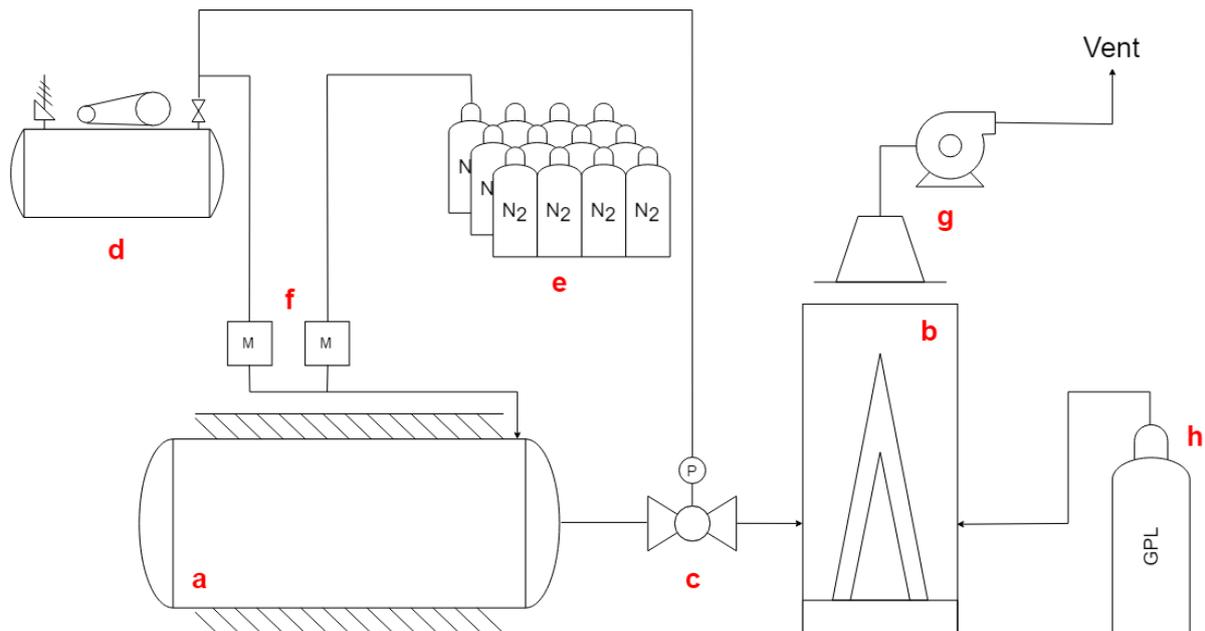


Figura 13. Schema dell'impianto di piro-gassificazione. a) Reattore; b) Post-combustore; c) Valvola di regolazione della pressione del reattore; d) Compressore; e) Pacco bombole azoto; f) Flussimetri di massa; g) Cappa e ventola di aspirazione dei fumi; h) Bombola GPL per accenditore e fiamma pilota del post-combustore.

L'impianto è costituito da un forno orizzontale opportunamente coibentato (a), composto da due cilindri concentrici di acciaio inossidabile. Tra questi è presente un'intercapedine nella quale sono stati ricavati gli alloggiamenti per le resistenze elettriche necessarie al riscaldamento dell'atmosfera interna. Il forno può alloggiare un cestello portacampione delle dimensioni di 90 x 60 x 60 cm (L x l x h), realizzato in lamiera d'acciaio forata per favorire il flusso di gas attraverso il contenuto. Il cestello può contenere fino a 15 kg di scarti di prepregs, anche se il carico massimo dipende dalle loro geometrie e dal loro volume, e nel corso della sperimentazione è stata valutata l'efficacia dell'uso di diversi ripiani all'interno del cestello per evitare l'impaccamento del materiale da trattare e favorire la diffusione dei gas uniformemente su tutto il materiale. Il cestello viene poi caricato all'interno del forno, operazione facilitata dalla presenza di rulli trasportatori (Figura 14).



Figura 14. Foto del reattore (sinistra) e del suo interno (destra), con il cestello in posizione e le resistenze visibili nell'intercapedine.

Una volta chiuso il reattore e impostato il ciclo di piro-gassificazione (discusso nel dettaglio al Paragrafo 3.1.1), il trattamento ha inizio. Nella prima fase, quella di pirolisi, il reattore viene continuamente alimentato con azoto proveniente da un pacco bombole (e), il cui flusso è controllato con precisione da un flussimetro di massa dedicato (f). Il reattore è progettato per lavorare in leggera sovrappressione, garantita dalla presenza di una valvola a sfera azionata pneumaticamente in maniera automatica grazie ad un controllo in feedback della pressione del reattore (c). La valvola è normalmente chiusa e viene aperta per pochi secondi raggiunta una sovrappressione di 25 mbar, dopodiché si richiude. I vapori prodotti durante la pirolisi vengono quindi continuamente estratti dal lato posteriore del reattore e convogliati al post-combustore (b), che viene mantenuto alla temperatura di 750 °C grazie ad un bruciatore alimentato a GPL, erogato da una bombola (h) che alimenta anche una fiamma pilota di sicurezza (Figura 13), per garantire la completa combustione ed eliminazione di possibili contaminanti rilasciati o trascinati dal reattore.



Figura 15. Bruciatore (sinistra), fiamma pilota e cappa aspirante (destra) del post-combustore

I fumi vengono quindi aspirati ed inviati al camino (g) dopo la diluizione con un'opportuna quantità di aria falsa per diminuire la temperatura entro i limiti previsti dalla normativa.

Durante la fase di gassificazione, successiva alla pirolisi, viene immessa aria nel reattore, fornita da un compressore dotato di un opportuno sistema filtrante (d) e la cui portata è accuratamente regolata tramite un secondo flussimetro di massa dedicato (f). Il compressore è anche utilizzato per alimentare il circuito pneumatico che aziona, tra gli altri dispositivi, anche la valvola di regolazione della pressione del reattore (c).

Per le sue dimensioni, il reattore sarebbe in grado di trattare quantità superiori di materiale, tuttavia il limite di 15 kg di materiali trattabile è dovuto a causa del dimensionamento del post-combustore. Le sue dimensioni sono infatti obbligate dal locale in cui è situato l'impianto (sia da un punto di vista fisico che normativo) e non permettono di gestire una maggiore produzione di syngas e vapori derivanti da una maggior quantità di scarti trattati.

3.1.1 Ciclo di piro-gassificazione

Il processo di piro-gassificazione può essere suddiviso in diverse fasi, riassunte in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**

Tabella 1: Riepilogo delle diverse fasi del ciclo di piro-gassificazione

Step	Descrizione	Tempo (min)	T_{INIZIALE} (°C)	T_{FINALE} (°C)
0	Caricamento del campione	15	TA	TA
1	Prelavaggio con N ₂ (5-10 m ³ /h)	40	TA	TA
2	Riscaldamento e inizio pirolisi	80	TA	500

3	Fine pirolisi e lavaggio dei vapori	30	500	500/520
4	Gassificazione	variabile	500/520	500/520
5	Raffreddamento (in azoto)	variabile	500/520	450
6	Raffreddamento (in aria)	variabile	450	350
7	Fine Ciclo (lavaggio finale)	10	350	325

Dopo la fase di caricamento del campione, il cestello viene inserito all'interno del reattore ed il portellone di carico chiuso con un sistema di tenuta pneumatico (0). A questo punto, il ciclo viene avviato con un prelavaggio delle linee e della camera del reattore con azoto (1). Questa fase, oltre ad essere obbligatoria per normativa nel caso di trattamenti termici con sviluppo di sostanze potenzialmente esplosive, è fondamentale per rimuovere l'ossigeno presente nell'aria in modo da rendere inerte l'atmosfera e creare le condizioni per la pirolisi; per questi motivi, il prelavaggio non è modificabile dall'operatore ed è effettuato a prescindere dal ciclo termico impostato. Il sistema così inertizzato viene riscaldato mediante resistenze elettriche con una rampa di riscaldamento pari a 8 °C/min, non modificabile in quanto determinata dal numero delle resistenze e dalla potenza installata (2). Al raggiungimento della temperatura di set-point le resistenze cominciano la fase di modulazione mantenendo la temperatura impostata, accendendosi e spegnendosi. Il sistema resterà in condizioni isoterme per un breve lasso di tempo, stabilito dall'operatore, necessario per terminare la pirolisi e svuotare il reattore dai vapori di pirolisi (3). Successivamente, viene flussata aria all'interno del reattore ed ha inizio la fase di gassificazione (4), le cui condizioni in termini di tempo e portata di aria sono l'oggetto principale della fase di ottimizzazione dei parametri di processo dell'impianto. Una rappresentazione grafica del processo appena descritto è riportata in Figura 17.

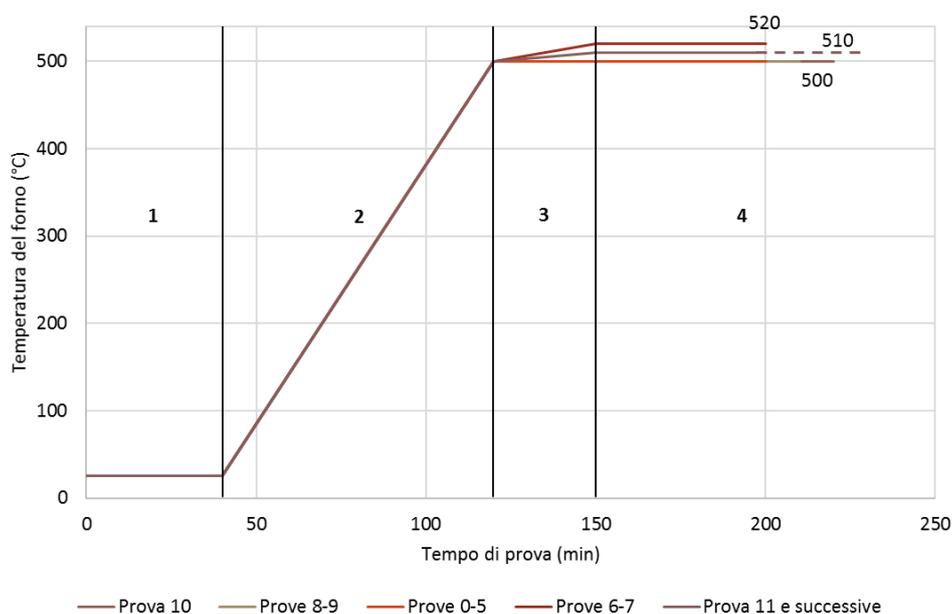


Figura 16. rappresentazione grafica delle fasi del ciclo di piro-gassificazione (raffreddamento escluso)

Come mostrato in Figura 4, nelle prove 6, 7, 11 e successive, lo Step 3, relativo al lavaggio dei vapori, non è stato effettuato in condizioni isoterme, ma con una rampa poco ripida fino al raggiungimento della temperatura iniziale del successivo step di gassificazione. Al termine della gassificazione, le resistenze vengono spente e viene flussato azoto all'interno della camera, sia per evitare che reazioni di ossidazione proseguano sia per favorire un più celere raffreddamento. Una volta che la temperatura è scesa al di sotto dei 450 °C, temperatura sicura per evitare danni alle fibre recuperate, il raffreddamento procede in aria per una questione puramente economica. Le modalità esatte e le tempistiche del raffreddamento sono state realizzate in maniera differente nelle varie prove per verificare, dopo un cospicuo numero di prove, l'effettiva influenza della portata dei gas nella fase di raffreddamento del forno. L'impianto è dotato di sistemi di sicurezza che impediscono l'apertura del portellone in caso di temperatura interna troppo elevata; per questo motivo è necessario attendere il raggiungimento di una temperatura di soglia (150 °C) che consentirà di aprire il reattore e scaricare il materiale.

3.1.2 Controllo dei parametri di processo

Per monitorare i parametri cruciali sono stati collocati in diversi punti dell'impianto indicatori e controllori. I valori vengono letti sia sul display (quadrante dello strumento), sia sul pannello di controllo dell'impianto.

I parametri controllati sono:

- **Temperatura.** Il controllo della temperatura viene realizzato grazie alla presenza di termocoppie disposte in differenti posizioni: centro del portacampione, all'interno dell'intercapedine in cui sono posizionate le resistenze, nella camera di post-combustione. Le termocoppie controllano che la temperatura resti all'interno del valore stabilito e inviano i dati misurati al pannello di controllo in modo da renderli visibili ed utilizzabili all'operatore. Il pannello di controllo è anche settato con segnali e allarmi in caso di temperature fuori dal range impostato (per esempio, nel caso in cui la temperatura al post-combustore scenda sotto i 750 °C).
- **Pressione.** Il reattore lavora in leggera sovrappressione. Al fine di garantire ciò, è posizionata una valvola di regolazione sul tubo collegato alla camera di combustione, regolata in feedback grazie ad un controllo di pressione all'interno del reattore;
- **Portata.** L'iniezione dei gas di reazione (aria ed azoto) viene controllata da dei misuratori di portata massica dedicati.

I dati vengono continuamente misurati e memorizzati dal software del pannello di controllo, il quale permette di visualizzarli in tempo reale ed esportarli per analisi dati successive. Inoltre, tutte le operazioni possibili sull'impianto vengono effettuate tramite software dal pannello di controllo.

3.1.3 Segnali registrati dall'impianto

Per verificare il corretto funzionamento dell'impianto, sono stati visionati ed analizzati i dati inerenti ad alcuni parametri quali portate, temperature e pressioni del forno esportati dal quadro di comando dell'impianto. I dati osservati sono stati principalmente utilizzati per valutare eventuali anomalie e inerzie termiche del forno, in particolar modo durante la fase di raffreddamento. Viene quindi, di seguito, riportato un esempio di grafico realizzabile con i dati impiantistici (Figura 17).

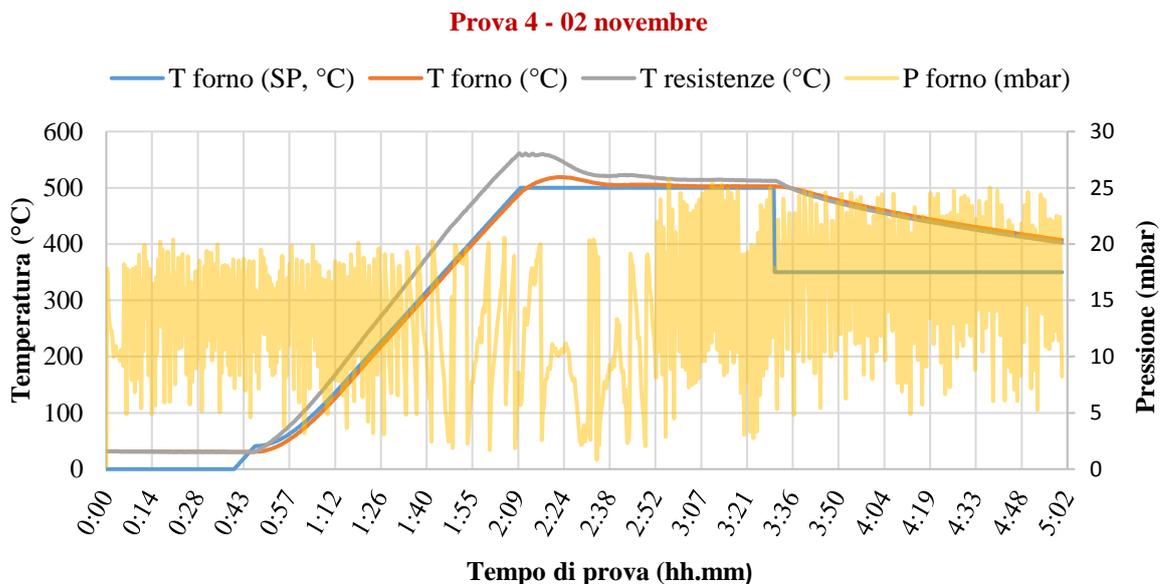


Figura 17. Segnali acquisiti durante la prova. T del forno (Set-Point e reale) e delle resistenze, pressione all'interno del forno.

Il grafico conferma come il processo avvenga regolarmente. Sono osservabili un leggero *overshoot* sulla temperatura di set-point di 500 °C, che tuttavia rientra rapidamente, e la notevole inerzia termica in fase di raffreddamento, dove è necessaria circa 1 ora e 30 minuti per passare da 500 a 400 °C.

3.2 Ottimizzazione dell'impianto

L'ottimizzazione di un impianto viene definita come un processo di identificazione della giusta combinazione dei parametri di processo che forniscono risultati quanto più vicini a quelli ideali [52].

Quando si effettua un trattamento di pirolisi per il riciclo di materiali compositi a matrice polimerica, quest'ultima viene scissa in molecole più piccole le quali passano in fase gassosa. Tuttavia, parte della matrice rimane sotto forma di carbonio residuo legato alla superficie delle fibre. La presenza di questo strato di carbone amorfo influenza le proprietà delle fibre rigenerate in termini di resistenza, proprietà elettriche e adesione delle fibre riciclate con una nuova matrice [53]. La fase di gassificazione, successiva alla pirolisi, deve rimuovere questi residui senza intaccare la fibra. La rimozione di tale residuo dipende fortemente dai parametri di processo della fase di gassificazione: flusso dell'aria, temperatura, tempo di residenza, frequenza della ventola (che garantisce l'omogeneità dell'atmosfera del reattore), numero di ripiani del cestello (che evitano l'impaccamento del materiale da trattare). Pertanto, il controllo di questi parametri è cruciale per raggiungere una completa decomposizione della matrice ed una maggiore pulizia della superficie delle fibre riciclate.

Le prove di gassificazione sono state eseguite nell'arco dei mesi di svolgimento del tirocinio. Durante il corso della sperimentazione, diverse sono state le modifiche effettuate a livello di gestione dei parametri, di cui un riassunto viene mostrato in Tabella 2:

Tabella 2. Riepilogo prove

Prova	Carica (c.ca) (kg)	Presenza PE	N° ripiani	Pirolisi	Gassificazione			
				Portata N ₂ (m ³ /h)	Portata Aria (m ³ /h)	T (°C)	t (min)	Frequenza Ventola (%)
1	0,1	no	0	3,0	0,2	500	50	20
2	0,1	no	0	3,0	0,6	500	50	20
3	0,1	no	0	3,0	1,8	500	50	20
4	0,1	no	0	3,0	5,4	500	50	20
5	0,1	no	0	3,0	5,4	500	50	40
6	0,1	no	0	3,0	5,4	520	50	40
7	1,0	no	0	0,5	5,4	520	50	40
8	0,1	no	0	2,0	5,4	500	60	40
9	1,0	no	0	2,0	5,4	500	60	40
10	1,0	no	0	3,0	5,4	500	70	40
11	1,0	no	0	3,5	5,4	510	50	40

12	1,0	sì	0	3,5	5,4	510	50	40
13	3,0	sì	0	3,5	5,4	510	50	40
14	4,0	sì	0	5,0	5,4	510	50	40
15	5,5	sì	0	5,0	5,4	510	50	50
16	7,5	sì	0	5,0	10,0	510	50	50
17	10,0	sì	0	5,0	10,0	510	60	75
18	10,0	sì	2	5,0	10,0	510	60	75
19	10,0	sì	2	5,0	10,0	510	60	100
20	10,0	sì	2	5,0	10,0	510	90	100
21	10,0	sì	2	5,0	10,0	510	120	100
22	10,0	sì	2	5,0	10,0	510	150	100
23	10,0	sì	4	5,0	10,0	510	120	100
24	10,0	sì	4	5,0	10,0	510	120	100
26	10,0	sì	4	5,0	10,0	510	120	100
27	10,0	sì	4	5,0	10,0	510	120	var
29	10,0	sì	4	5,0	10,0	510	120	100
30	10,0	sì	4	4,9	9,6	510	90	var
31	10,0	sì	4	4,9	9,7	510	100	var
32	10,0	sì	4	4,9	9,9	510	80	var

Come si può osservare dalla Tabella 2, nell'elenco riportato risultano assenti le prove 25 e 28. Questo è dovuto ad alcune problematiche riscontrate sull'impianto che hanno impedito di condurre a termine l'esecuzione delle prove.

Lo scale-up del processo è stato dunque condotto variando i parametri mostrati in Tabella 2 e dettagliati di seguito:

- *Carica*: Le quantità di prepregs trattate sono state gradualmente aumentate portandole fino ad un massimo di 10 kg. Inizialmente si era preferito trattare una quantità ridotta per due motivi. Il primo motivo è legato ad un problema di stoccaggio e smaltimento delle fibre recuperate di qualità non ottimale, pertanto si è preferito mantenere cariche minime; il secondo motivo è per questioni di sicurezza. Prima di arrivare a pieno carico è stato necessario infatti valutare le reali capacità del post-combustore nel gestire i vapori di pirolisi generati da quantità crescenti di materiale trattato.
- *Presenza PE*: le pellicole protettive in polietilene costituiscono circa il 12-17 % in peso degli scarti di prepregs. Durante la pirolisi, questa componente viene completamente decomposta in sostanze gassose [54], che contribuiscono in maniera significativa alla totalità dei vapori di pirolisi che il post-combustore deve bruciare. Analogamente a quanto fatto per la carica del materiale, anche in questo caso si è voluto procedere con cautela nelle prime prove, rimuovendo manualmente le pellicole dai prepregs prima di

caricarli nel cestello portacampione, per poi verificare eventuali differenze nel comportamento del sistema lasciando le pellicole.

- *Numero dei ripiani:* Al fine di garantire un'esposizione omogenea del materiale all'ambiente ossidante, si è pensato di inserire dei piattelli all'interno del cestello portacampione. Ciò ha portato ad una diminuzione della densità apparente e quindi una migliore omogeneità del trattamento di gassificazione;
- *Portata dell'azoto di pirolisi:* mentre il tempo e la temperatura ottimali di pirolisi sono state determinate fin dal principio grazie a studi precedenti [55], la portata di azoto è stata ottimizzata nel corso di questa sperimentazione. Il valore ottimale in questo caso è quello che permette la totale rimozione dei vapori di pirolisi dal reattore evitando, per esempio, la formazione di condense di oli di pirolisi nei punti "freddi" del reattore (come ad esempio la guarnizione del portellone di carico).
- *Portata di aria di gassificazione:* La definizione della giusta quantità di aria si è resa indispensabile al fine di permettere l'ossidazione selettiva del residuo di carbone pirolitico lasciando intatte le fibre di carbonio. La portata di aria di gassificazione è stata aumentata fino a portarla ad un valore massimo di 10 m³/h. Questo valore rappresenta il massimo valore raggiungibile ad oggi; non è possibile realizzare un ulteriore aumento a causa di limitazioni impiantistiche inerenti al compressore utilizzato.
- *Temperatura:* L'effetto della temperatura era già stato analizzato in lavori precedenti in cui si era stato osservato che la miglior temperatura fosse quella di 500°C. Pertanto, in questa fase sono stati eseguiti solo piccoli scostamenti;
- *Tempo di gassificazione:* L'aumento graduale del tempo di gassificazione è stato effettuato al fine di migliorare la qualità delle fibre recuperate. Per giungere al valore ottimale, il tempo di gassificazione è stato aumentato fino ad oltrepassare la condizione migliore in modo da poter verificare l'effettivo limite massimo;
- *Frequenza della ventola:* La variazione della turbolenza all'interno del reattore è servita a migliorare la distribuzione dell'aria di gassificazione.

Nei paragrafi successivi verrà descritta nei dettagli la fase di ottimizzazione, comprese le analisi e considerazioni effettuate per raggiungere i parametri di processo ottimali.

3.2.1 Risultati delle prove

- **Analisi visiva e al tatto**

Una prima informazione ottenibile sull'esito delle prove realizzate, per quanto puramente qualitativa, è rappresentata dall'osservazione diretta delle fibre scaricate dopo la prova. Osservando lo stato delle fibre e saggiandole al tatto si può dedurre il grado di gassificazione delle stesse. Un insufficiente trattamento è rappresentato infatti dall'ottenimento di un materiale in uscita piuttosto rigido, indice della presenza di *char* non rimosso dalla superficie delle fibre; il *char* infatti mantiene le fibre coese tra di loro con una bassissima tendenza a sfibrarsi. Quando viceversa le fibre subiscono un trattamento via via più prossimo a quello ottimale, esse risultano morbide al tatto e facilmente districabili.

Sotto questo aspetto, le fibre ottenute nelle prime prove (1-3) si presentano macroscopicamente rigide a conferma di come il processo di gassificazione sia stato insufficiente. Le fibre ottenute dalla prova 4 in avanti, presentano un graduale miglioramento.

- **Determinazione della resa di piro-gassificazione**

Un secondo indice dell'esito del trattamento è deducibile calcolando il peso del materiale recuperato a fine processo. Ogni campione di prepregs di scarto è stato pesato esattamente prima di essere caricato all'interno del reattore. In questo modo, nota la quantità di campione caricato, nota la quantità di campione recuperato in uscita si è risaliti alla perdita effettiva. Conoscendo inoltre la quantità di fibra all'interno del prepreg è stata calcolata la perdita teorica, cioè la quantità di fibra teoricamente ottenibile a seguito del processo. Un peso superiore al valore teorico è indice di un trattamento troppo lieve che ha restituito delle fibre non pulite, mentre un peso ridotto rispetto al valore teorico indica un'eccessiva ossidazione, con intaccamento della massa delle fibre di carbonio. Il valore teorico è stato calcolato considerando diversi fattori. Il residuo dopo pirolisi è pari a circa il 65% in peso degli scarti di prepregs iniziali; la successiva gassificazione, per la rimozione del *char* pirolitico, origina una perdita di peso di circa il 10 – 15 % in peso del residuo solido della pirolisi; i fogli protettivi di polietilene contano per circa il 12 – 17 % in peso del totale degli scarti di prepregs, come ricavato da pesate dirette effettuate per le prove 1-11, durante le quali le pellicole di PE sono state rimosse dai prepreg prima del caricamento nel reattore. La perdita di massa teorica risultante dopo piro-gassificazione, è quindi pari circa al 42 – 46 % ed al 50 – 52 % in peso rispettivamente nel caso dei campioni senza e con le pellicole di PE.

Durante le prime prove (1-5), la determinazione delle pesate è stata effettuata anche per verificare che all'interno del forno le condizioni fossero le più omogenee possibili. Per questo motivo, il campione di preregs è stato suddiviso in sottocampioni, posizionati in diversi punti all'interno del cestello portacampione. Queste analisi non hanno evidenziato particolari disomogeneità, ragion per cui i dati di perdita di peso sono stati aggregati e riportati con un unico valore, ignorando il sottocampionamento.

Le pesate, riportate in Tabella 3 insieme alla perdita di peso percentuale, sono state realizzate con una bilancia Gibertini (precisione 0,001g), una bilancia Kern EW (precisione 0,01g) ed una bilancia a gancio (precisione 0,1g) a seconda della quantità di materiale iniziale.

Tabella 3. Risultati delle misure di perdita di peso dei campioni

Prova	Peso iniziale (kg)	Peso finale (kg)	Perdita di peso (% m/m)
1	0,106	0,067	36,5
2	0,096	0,060	37,2
3	0,102	0,060	40,9
4	0,110	0,065	40,2
5	0,121	0,071	41,6
6	0,109	n.d.	-
7	1,030	n.d.	-
8	0,103	0,059	42,4
9	0,878	0,490	44,2
10	c.ca 1,0	n.d.	-
11	c.ca 1,0	n.d.	-
12	c.ca 1,0	n.d.	-
13	c.ca 3,0	n.d.	-
14	c.ca 4,0	n.d.	-
15	c.ca 5,5	n.d.	-
16	c.ca 7,5	n.d.	-
17	10,03	5,27	47,5
18	9,30	5,40	41,9
19	10,34	5,59	45,9
20	10,10	4,83	52,2
21	10,02	5,00	50,1
22	10,01	4,36	56,4
23	10,35	4,97	52,0
24	10,03	5,00	50,1
26	10,00	4,77	52,3
27	10,00	4,74	52,6
28	10,00	4,74	52,7
29	10,00	4,90	51,0
30	10,29	4,28	57,2
31	10,16	4,97	51,7
32	10,01	4,85	52,3

Come si può notare, le pesate non sono state effettuate per tutte le prove. In particolare, non è stato possibile effettuare le pesate delle fibre recuperate dopo le prove 6 e 7 a causa delle numerose e difficilmente quantificabili perdite di materiale dal cestello portacampione. I frammenti degli scarti erano in questi casi infatti molto piccoli, e le fibre quindi mediamente molto corte. Ne consegue che a seguito del trattamento, senza più la resina a tenerle coese, queste fibre libere siano in gran parte fuoriuscite dal cestello durante il raffreddamento del reattore e le operazioni di scarico a ciclo ultimato. Le prove dalla 10 alla 16 compresa, invece, sono state finalizzate alla verifica di alcune tenute e dell'efficacia di alcuni interventi di miglioramento sull'impianto, e soprattutto al progressivo aumento della carica di scarti di prepregs da 1 a 10 kg, ed al trattamento degli scarti con le pellicole di PE. Per questo motivo non sono state effettuate le pesate sul materiale recuperato. Nelle prime quattro prove ci si è soffermati nella ricerca della portata di aria fino al raggiungimento di $5,4 \text{ m}^3/\text{h}$. In questo modo si è passati da una perdita media del 36,5 % (Prova 1) ad un 40,2 % (Prova 4) con un miglioramento della qualità del campione. L'aumento infatti della portata di aria ha favorito la degradazione del residuo pirolitico della resina. Nelle prove successive è stata aumentata la percentuale di ventola portandola dal 20 al 40 % ottenendo ulteriori miglioramenti (Prova 5, 41,6 %). Il passo successivo è stato osservare come il tempo di gassificazione portasse ad una perdita effettiva più vicina a quella teorica. È stato dunque aumentato di 10 minuti, da 50 a 60 minuti, con un sensibile miglioramento (Prova 8, 42,4 %). A questo punto definiti i parametri per una quantità di campione caricato ridotta, si è andati ad aumentare la quantità di campione inserita, portandola da 100 g ad 1 kg. La perdita di peso ottenuta (Prova 9, 46,5 %) è probabilmente leggermente sovrastimata a causa di possibili perdite di materiale durante le operazioni di scarico. A seguito delle prove 10-16 si è passati da 1 a 10 kg di carica, e di conseguenza sono stati aumentati il flusso di aria (fino al massimo possibile dall'attuale configurazione dell'impianto, $10 \text{ m}^3/\text{h}$) e la frequenza percentuale della ventola. I risultati dimostrano dei valori di perdita di peso che si attestano tra il 46 – 47 %. È bene tuttavia ricordare che in queste prove a pieno carico, a causa della presenza dei fogli protettivi in PE, la percentuale teorica di materiale organico rimovibile tramite piro-gassificazione è circa il 50 – 52 % in peso.

Dalla prova 20 alla 24 è stato variato il tempo di gassificazione che ci ha portato ad individuare in 120 minuti il tempo di gassificazione migliore tra quelli sperimentati a queste condizioni al contorno (perdite tra il 50 ed il 52 %). Infine, nelle ultime prove, si è scelto di passare ad una frequenza di rotazione della ventola variabile andando a ritoccare sensibilmente tutti i parametri

trovati precedentemente. La prova 28 è stata portata a termine in condizioni anomale a causa di problemi all'impianto che hanno causato uno spegnimento anticipato dello stesso. Non sono quindi state effettuate, sulle fibre ottenute, analisi più approfondite.

Di seguito, in Figura 18, viene riportato un grafico riassuntivo dei risultati ottenuti che confronta l'effettiva perdita con la perdita che ci si aspetterebbe, sia per i campioni privati della pellicola protettiva di PE, sia per quelli con lo strato protettivo in PE.

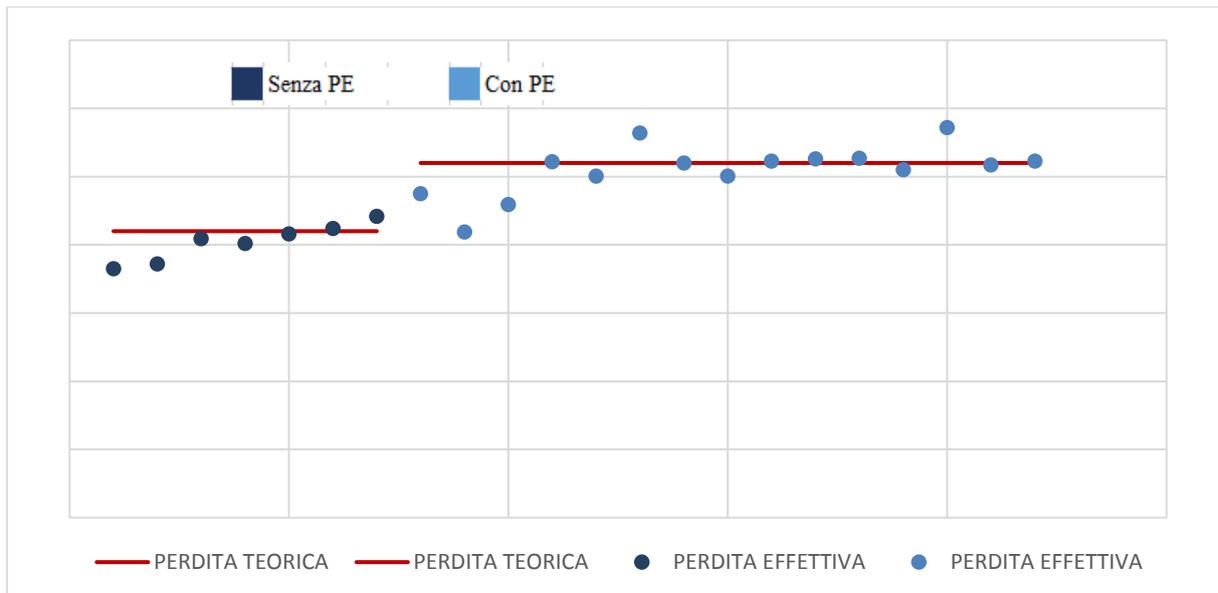


Figura 18. Grafico comparativo tra la perdita di peso teorica e la perdita di peso effettiva

Dal grafico in Figura 18 si può osservare come in linea generale ci sia stato un graduale miglioramento nell'avanzamento delle prove realizzate.

Per comprendere nel dettaglio l'efficacia o meno del trattamento e verificare la qualità del processo, campioni di fibre ottenute dopo ogni prova sono stati sottoposti ad analisi successive, per determinarne l'integrità, l'aspetto e le caratteristiche superficiali.

- **Stabilità Termica**

Test in muffola

Per verificare lo stato delle fibre dopo il trattamento di piro-gassificazione nelle diverse condizioni di processo, è stato valutato il comportamento delle stesse una volta riportate ad alta temperatura in ambiente ossidante (aria), sottoponendo le fibre ad un trattamento in muffola. Questo trattamento ha permesso di osservare la stabilità termica del campione espressa in

termini di perdita di peso percentuale. Tale perdita può essere ricondotta o all'eliminazione del *char* pirolitico superficiale oppure a condizioni di processo troppo aggressive, che introducono gruppi ossidati sulla superficie delle fibre rendendole meno stabili e facilmente degradabili termicamente (Figura 19). Per discriminare tra le due possibili cause delle perdite di peso, le fibre sono state successivamente sottoposte ad un'analisi morfologica.

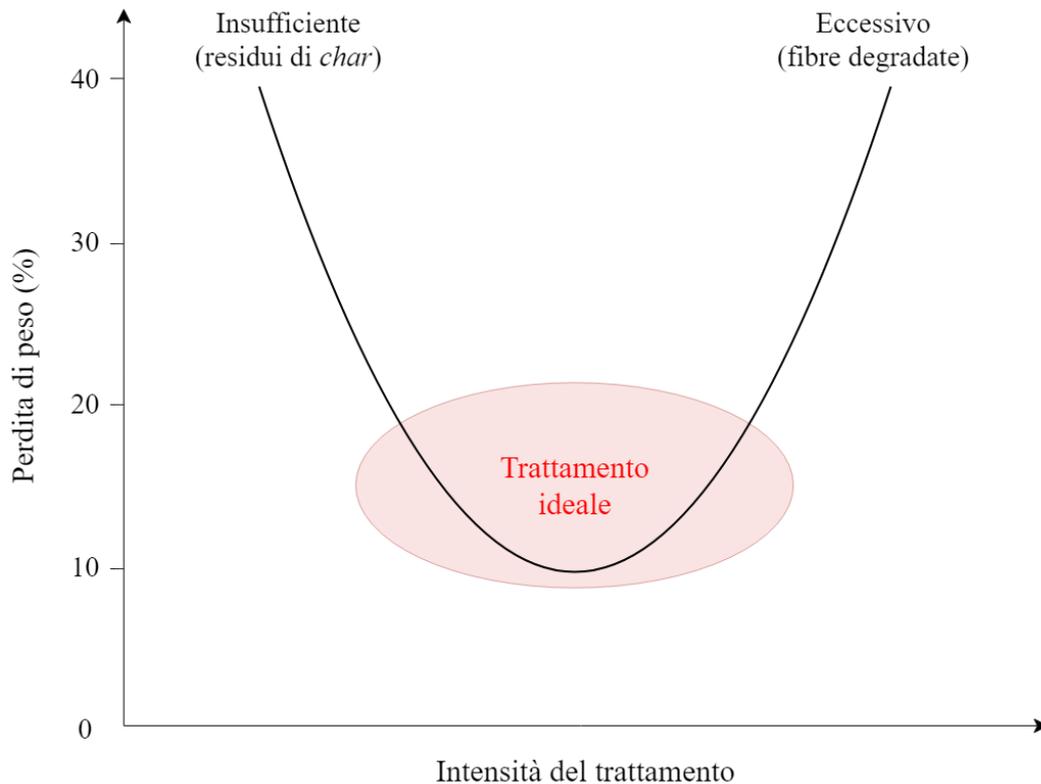


Figura 19: Schema delle cause delle perdite di peso in muffola

Le perdite di peso percentuali medie relative alle varie repliche per ogni campione sono riportate in Tabella 4.

Tabella 4. Risultati delle analisi per la determinazione in muffola del *char* residuo e stabilità delle fibre a 500°C

Prova	Perdita di peso (% m/m)			
	1	2	3	media
1	15,84	15,36	14,84	15,3
2	12,44	14,09	5,82	12,8
3	21,55	17,06	12,89	15,7
4	10,49	11,44	9,15	10,4
5	11,83	12,95	11,32	12,0
6	13,89	13,18	11,45	12,8
7	21,62	18,81	17,48	19,3
8	12,64	11,88	11,37	12,0

9	9,89	9,77	8,37	9,3
10	11,07	9,87	8,12	9,7
11	11,88	14,82	12,30	13,0
12	10,26	10,31	10,24	10,3
13	13,95	12,07	15,35	13,8
14	15,64	16,80	16,30	16,2
15	13,48	15,37	15,76	14,9
16	15,62	10,38	18,52	14,8
17	25,71	18,28	15,96	20,0
18	19,66	16,09	16,24	17,3
19	17,92	18,35	19,97	18,7
20	25,22	20,97	22,00	22,7
21	17,22	23,19	17,40	19,3
22	29,09	21,72	18,22	21,2
23	20,96	14,65	16,30	18,2
24	26,87	21,86	22,03	22,1
26	23,73	20,54	22,09-	22,1
27	18,82	13,67	16,23	16,2
29	29,50	21,22	25,37	25,4
30	21,27	17,22	19,13	19,2
31	20,56	17,70	22,21	20,2
32	18,69	13,93	13,47	15,4

I risultati delle analisi effettuate, riportati in termini di perdita percentuale sulla massa dei campioni di fibre trattati, comprese le deviazioni standard calcolate, sono stati riassunti nel grafico mostrato in Figura 20 così da avere un risultato più facilmente interpretabile.

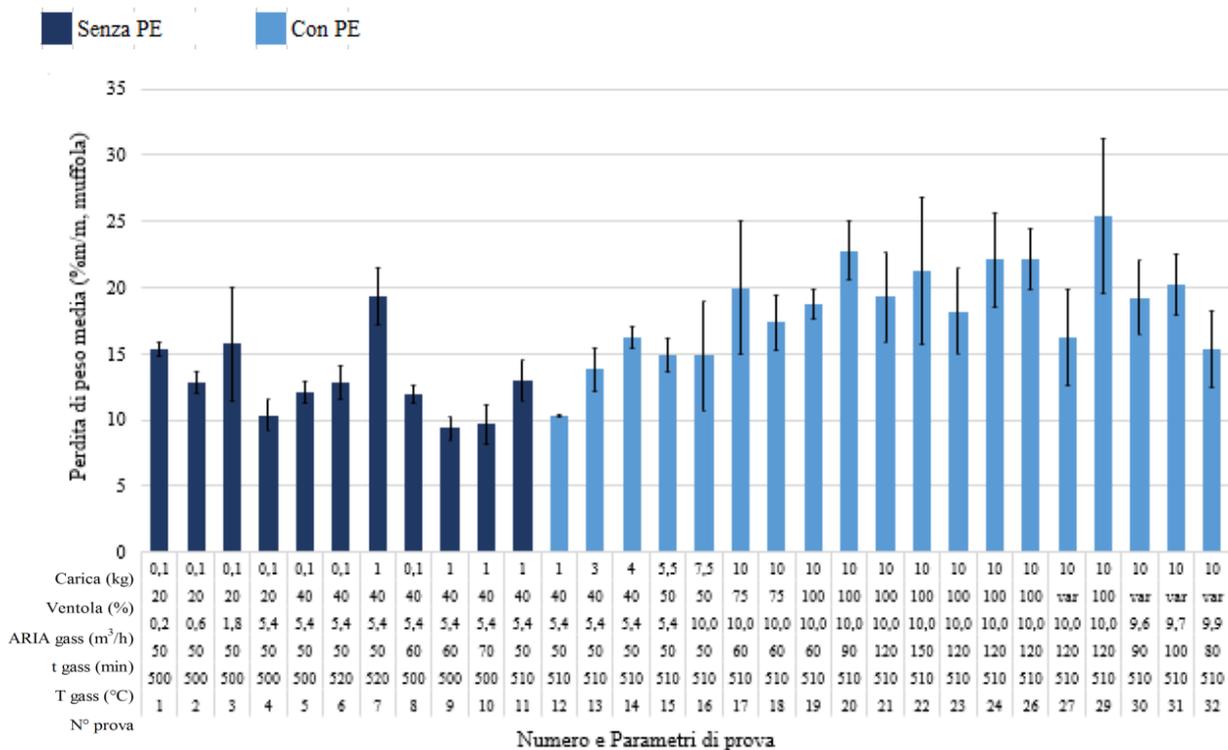


Figura 20. Andamento delle perdite di perso percentuali medie ottenute in muffola

Osservando il grafico, si può osservare come nelle prove con carica fino a 1 kg le perdite di peso siano piuttosto contenute. In particolare, le prove 9 e 10, che hanno dato i risultati migliori in questo test, sono state condotte con carica di 1 kg, portata di aria di 5,4 m³/h e 60/70 minuti di gassificazione a 500 °C. L'aumento a 10 kg di materiale sottoposto a trattamento è coinciso con un aumento della perdita di peso delle fibre recuperate quando riportate ad alte temperature in muffola. In particolare, i risultati delle prove che vanno dalla 20 alla 32, mostrano una perdita di peso media intorno al 20%. Questo trend può essere dovuto al fatto che con l'aumento del materiale caricato è stata aumentata di conseguenza la portata di aria di gassificazione, fino però al massimo consentito dalla configurazione attuale dell'impianto, cioè 10 m³/h. Per ovviare a questo limite si sono aumentati sia il tempo (>80 minuti) che la temperatura di gassificazione (510 °C). È possibile quindi che queste prove si siano mostrate leggermente più aggressive nei confronti delle fibre di carbonio, pur essendo in larga parte ottimali dal punto di vista della resa di piro-gassificazione, come dimostrato dai risultati delle pesate relative al confronto tra la perdita reale e la perdita teorica (Tabella 3). Le prove 30 – 32 vedono una lieve diminuzione della portata di aria di gassificazione a causa delle difficoltà riscontrate nel mantenere una corretta erogazione dell'aria durante la fase di gassificazione e la gestione del circuito pneumatico che permette tra l'altro l'apertura/chiusura della valvola di regolazione

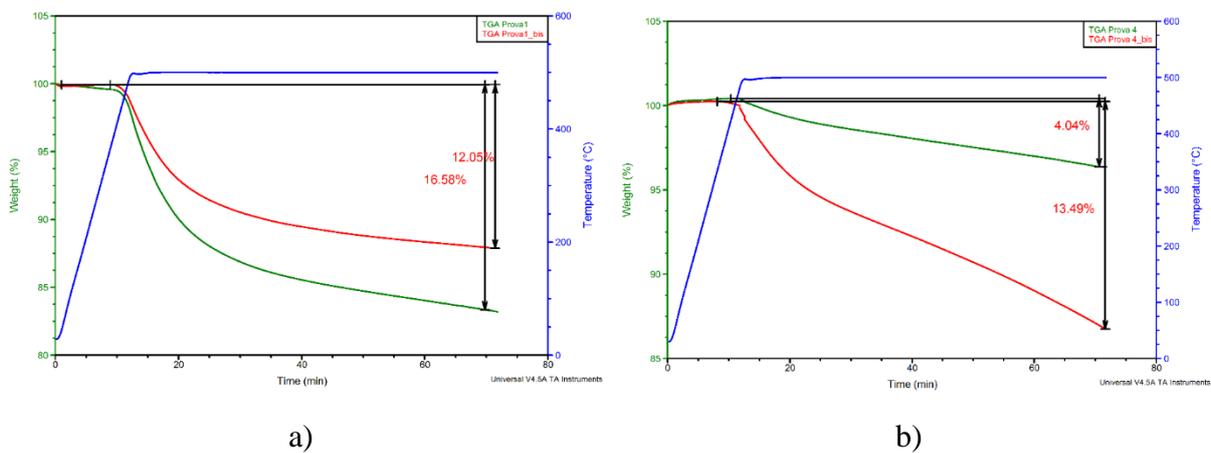
della pressione del reattore. Questa è soltanto un'ipotesi che verrà confermata o smentita dalle successive analisi morfologiche al SEM.

Analisi termogravimetrica (TGA)

Sono state effettuate analisi termogravimetriche (TGA) in ambiente ossidante (aria) su alcuni dei campioni allo scopo sia di caratterizzarne la stabilità termica sia per stimare la quantità di eventuale *char* residuo sulle fibre.

Le perdite di peso ottenute sono state poi comparate con i dati provenienti dalla muffola a scopo di verificarne la congruenza.

Tuttavia, questa tecnica analitica è stata abbandonata poiché la dimensione ridotta del campione necessario all'analisi (pochi mg, fibre di pochi mm di lunghezza) causa l'introduzione di errori legati al campionamento e manipolazione del campione. Maneggiando e tagliando i campioni di fibre infatti, è altamente probabile perdere eventuali residui di *char*, danneggiare le fibre, aumentare il rapporto tra aree terminali delle fibre, normalmente punti fragili, e corpo della fibra. Tutto ciò porta ad analisi difficilmente ripetibili e dati non affidabili, come facilmente visibile dai termogrammi riportati in Figura 21.



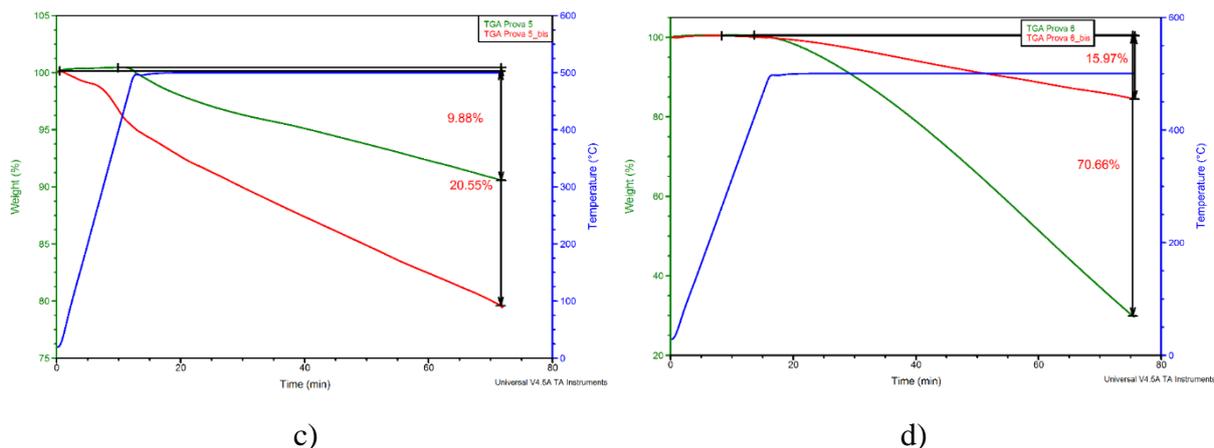


Figura 21. Termogrammi riportanti ciascuno 2 repliche dello stesso campione, relative a: Prova 1 (a), Prova 4 (b), Prova 5 (c) e Prova 6 (d).

Come si può osservare dai termogrammi mostrati in Figura 21, per ogni campione sono state realizzate due repliche. Dai termogrammi riportati, emerge la grande variabilità che contraddistingue i dati. Queste oscillazioni dipendono molto probabilmente dalla preparazione del campione per l'analisi: dovendo maneggiare e tagliare le fibre in maniera tale da poterle inserire nei crogioli di platino, questo produce un duplice effetto. Da un lato comporta l'aumento delle zone terminali, che sono maggiormente soggette a fenomeni di degradazione termica, dall'altro è altamente probabile che tali operazioni portino ad una perdita del *char* eventualmente presente sulla superficie delle fibre.

I risultati così ottenuti, essendo soggetti a questi errori, non sono stati utilizzati come strumento utile a comprendere la reale entità e causa delle perdite di peso.

Analisi approfondite

- **SEM-EDS**

Allo scopo di valutare l'effettiva pulizia delle fibre e verificare la qualità delle stesse è stato realizzato uno studio morfologico mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) in cui si è andati a visualizzare la superficie del materiale, ottenendo un'immagine su scala microscopica del campione, e a misurare i diametri delle fibre recuperate. Questa osservazione permette di identificare eventuali tracce di residui, sia carboniosi dovuti alla pirolisi della matrice polimerica, sia inorganici derivanti dai filler presenti nella matrice o nelle pellicole di PE. Inoltre, permette anche la misurazione dei diametri dalla quale si possono ricavare preziose informazioni riguardo lo status del materiale sottoposto al processo.

La possibilità, infine, di usufruire di diversi ingrandimenti ha consentito di ottenere una serie di immagini della superficie con diversi gradi di dettaglio. Di seguito vengono riportate alcune delle micrografie SEM più rappresentative che dimostrano, gradualmente, come si presentava l'aspetto delle fibre nelle varie prove condotte a diverse condizioni di ossidazione per la rimozione del residuo.

Le fibre ottenute dalla Prova 3 (Figura 22) sono rappresentative delle prove iniziali. Come si può notare, le fibre risultano tutte allineate e non separate tra loro. Ciò è ascrivibile alla presenza di residui non completamente eliminati dalla gassificazione, probabilmente a causa di un'insufficiente portata di aria di gassificazione, tanto che le fibre risultano rigide al pari di quelle non trattate in ambiente ossidante e solamente pirolizzate.

Prova 3 (0,1 Kg, Aria = 1,8 m³/h, T = 500 °C, t = 50 min, Ventola 20%)

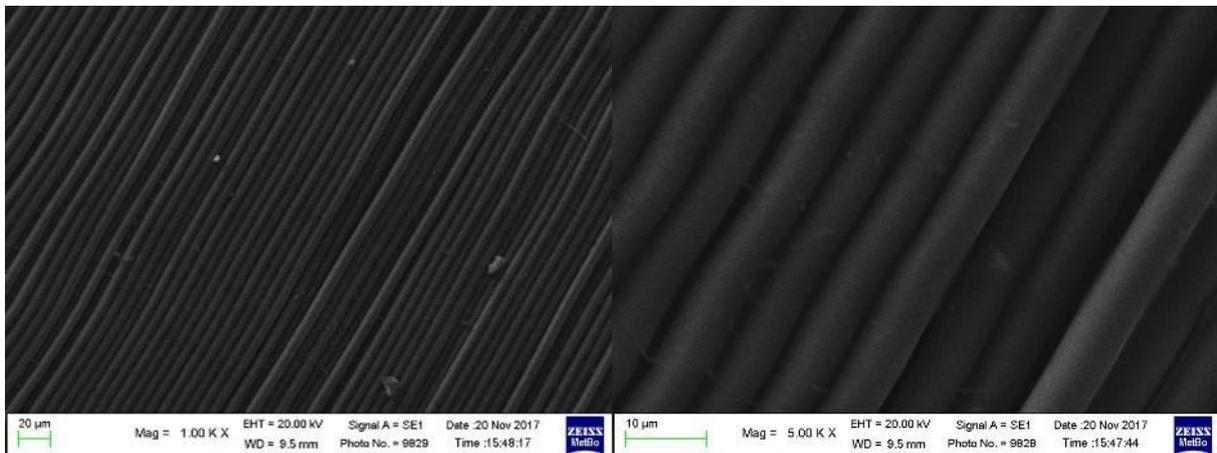


Figura 22: micrografie delle fibre recuperate a seguito della Prova 3. Ingrandimento 1000x (sx) e 5000x (dx).

Al fine di migliorare il risultato è stata quindi aumentata la portata d'aria e, contestualmente, il tempo di gassificazione. I miglioramenti a seguito di queste modifiche si possono osservare nelle immagini relative alla Prova 8 (Figura 23) in cui le fibre appaiono ben separate e pulite.

Prova 8 (0,1 Kg, Aria = 5,4 m³/h, T = 500 °C, t = 60 min, Ventola 40%)

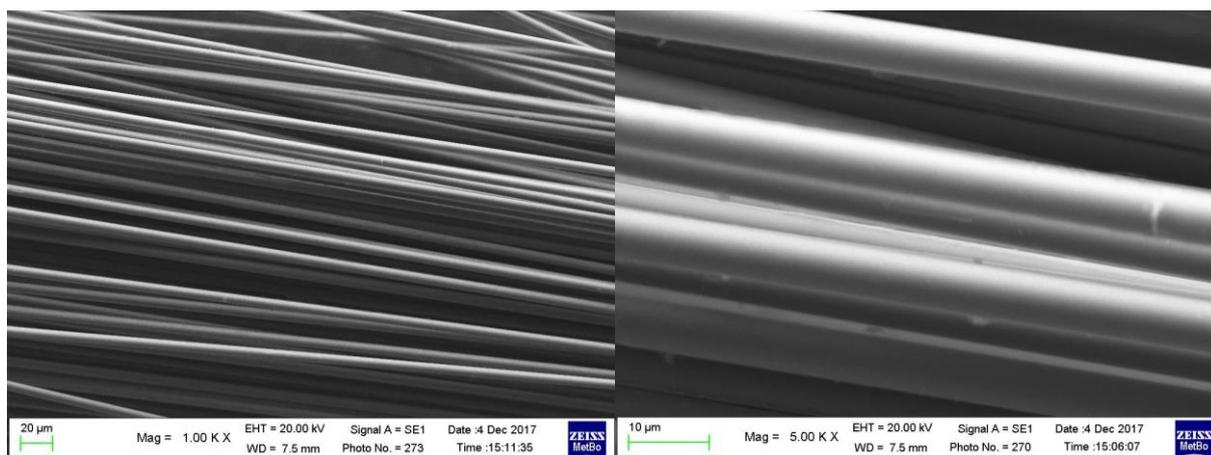


Figura 23: micrografie delle fibre recuperate a seguito della Prova 8. Ingrandimento 1000x (sx) e 5000x (dx).

Lo step successivo riguardava l'aumento della quantità di materiale caricato, a parità di condizioni di processo. Il risultato della Prova 9 (Figura 24) ha indicato, come prevedibile, che all'aumento della quantità di materiale trattato deve corrispondere un aumento della portata di aria di gassificazione per poter ottenere fibre prive di residui di *char*. Dalle immagini si nota infatti come sottili strati di carbonio amorfo siano ancora presenti sulle fibre, in particolare nelle zone di contatto tra fibre adiacenti, dove l'aria fatica maggiormente a penetrare.

Prova 9 (1 Kg, Aria = 5,4 m³/h, T = 500 °C, t = 60 min, Ventola 40%)

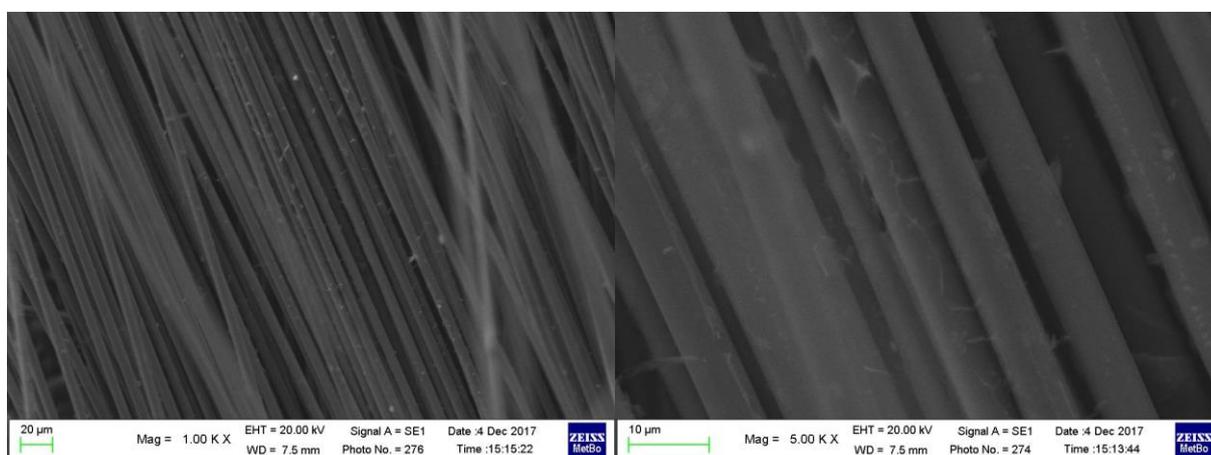


Figura 24: micrografie delle fibre recuperate a seguito della Prova 9. Ingrandimento 1000x (sx) e 5000x (dx).

A seguito del passaggio ad una carica di 10 kg di prepregs di scarto è corrisposto un aumento di parametri quali portata di aria (fino al valore massimo di 10 m³/h), frequenza della ventola e temperatura di gassificazione. I risultati ottenuti, visibili nelle immagini relative alla Prova 18 (Figura 25), dimostrano come tale percorso si sia rivelato valido. Le fibre risultano infatti più pulite, anche se ancora piuttosto rigide al tatto e con perdite di peso pre/post trattamento lontane

dalla perdita teorica. Questo significa che la gassificazione, nonostante le fibre appaiano tendenzialmente pulite, è risultata incompleta. Le poche particelle bianche visibili specialmente ad ingrandimenti maggiori (5000x, dx) sono attribuibili non alla matrice polimerica bensì a residui di filler inorganici presenti nei fogli protettivi di polietilene.

Prova 18 (10 Kg, Aria = 10,0 m³/h, T = 510 °C, t = 60 min, Ventola 75%)

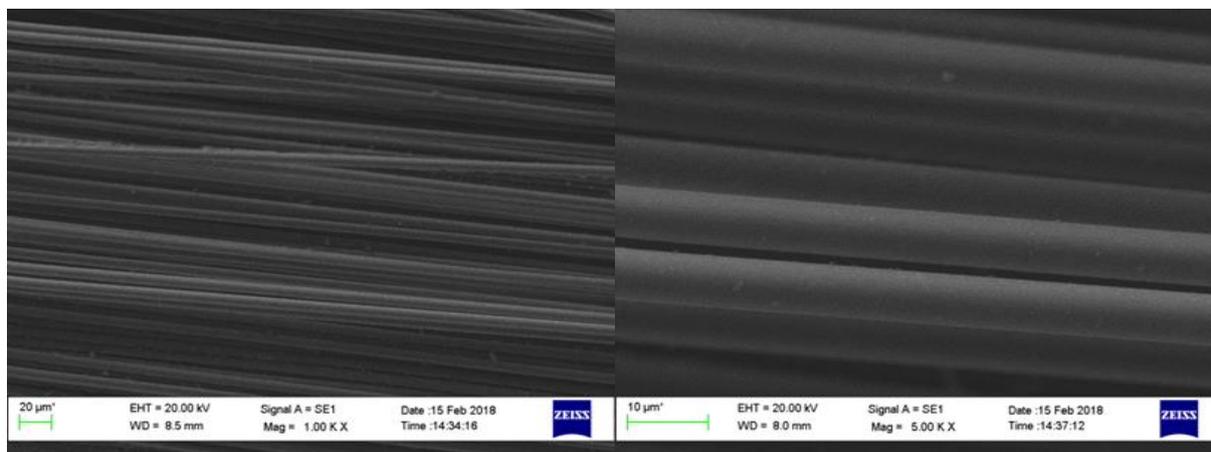


Figura 25: micrografie delle fibre recuperate a seguito della Prova 18. Ingrandimento 1000x (sx) e 5000x (dx).

Una prima conferma di questa ipotesi è stata ottenuta analizzando al SEM lo stesso campione dopo il trattamento in muffola per la determinazione della stabilità termica. Le immagini (Figura 26) permettono di individuare queste particelle anche dopo un secondo trattamento ad alta temperatura, suggerendo la possibilità che si tratti di materiale inorganico.

Prova 18 (10 Kg, Aria = 10,0 m³/h, T = 510 °C, t = 60 min, Ventola 75%), dopo test in muffola

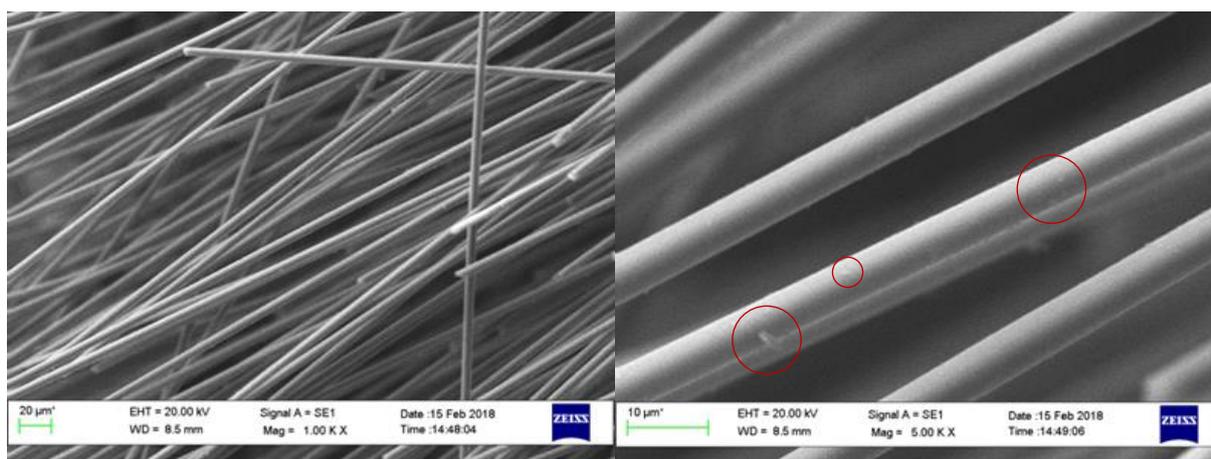


Figura 26: micrografie delle fibre recuperate a seguito della Prova 18, dopo analisi di stabilità termica in muffola. Ingrandimento 1000x (sx) e 5000x (dx).

L'analisi EDS effettuata puntualmente su questi residui (Figura 27) ha infine confermato l'ipotesi ed ha permesso di identificare queste particelle come biossido di titanio (TiO₂) e silice

(SiO₂), sostanze utilizzate come additivi: il primo come pigmento bianco, la seconda come scivolante. Entrambe le sostanze sono semplicemente depositate sulle fibre e non hanno alcun effetto negativo sulle proprietà delle stesse.

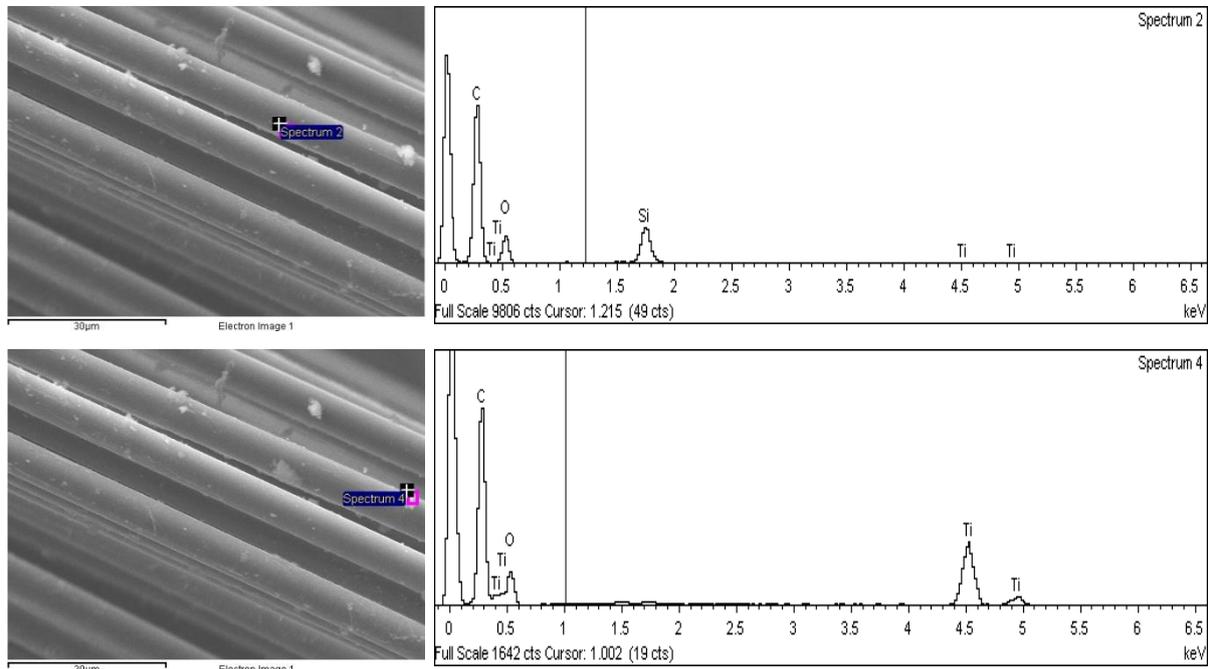


Figura 27: Risultato dell'analisi EDS di una particella residua sulle fibre recuperate.

Sulla base di quanto osservato, nelle prove successive è stato valutato l'effetto del tempo di gassificazione, aumentato gradualmente fino ad arrivare nella Prova 22 a 150 minuti, a parità degli altri parametri di processo (Figura 28).

Prova 22 (10 Kg, Aria = 10,0 m³/h, T = 510 °C, t = 150 min, Ventola 100%)

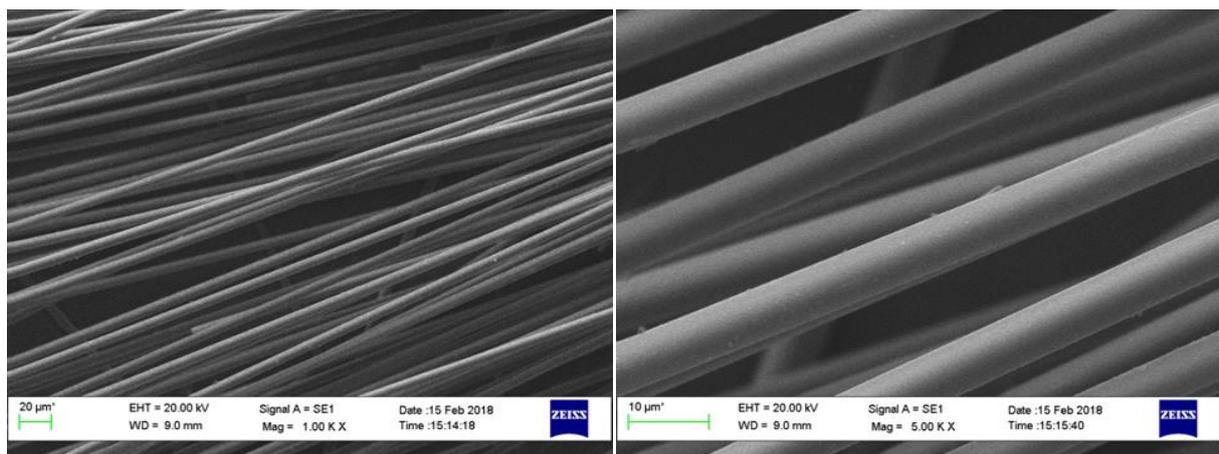


Figura 28: micrografie delle fibre recuperate a seguito della Prova 22. Ingrandimento 1000x (sx) e 5000x (dx).

Questa prova risulta essere un esempio di come una superficie priva di residui e pulita può essere sinonimo di un'eccessiva esposizione all'ambiente ossidante. Confrontando i dati ottenuti dalle altre analisi effettuate su questo campione, si è infatti dimostrato come il tempo

di gassificazione così elevato si sia tradotto in condizioni eccessivamente aggressive, tali da danneggiare le fibre, seppur lievemente.

Nelle prove successive si è tornati a ridurre il tempo di gassificazione (120 min) valutando se l'inserimento di ripiani nel portacampione permettesse di ottenere un trattamento più efficace. Come dimostrano le immagini della Prova 26 (Figura 29), la disposizione meno impacchettata dei campioni all'interno del reattore sembra portare ad ottenere fibre pulite.

Prova 26 (10 Kg, Aria = 10,0 m³/h, T = 510 °C, t = 120 min, Ventola 100%)

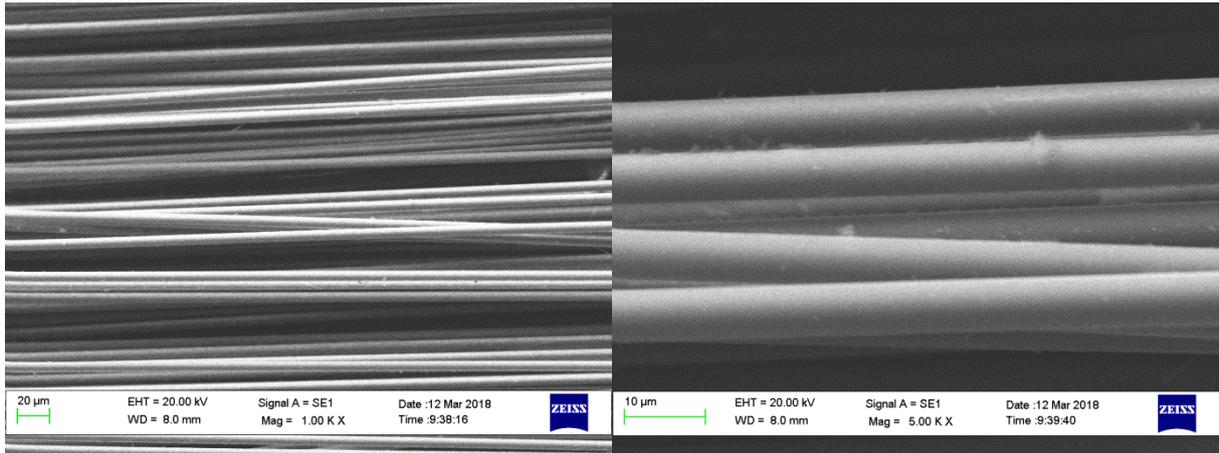


Figura 29: micrografie delle fibre recuperate a seguito della Prova 26. Ingrandimento 1000x (sx) e 5000x (dx).

Successivamente si è cercata un'ottimizzazione relativa ai consumi dell'impianto, a partire da quello di azoto. Si è quindi verificata la possibilità di continuare a fluxare aria anche dopo lo spegnimento delle resistenze, mantenendo quindi un'atmosfera ossidativa, compensando quest'ulteriore esposizione riducendo il tempo di gassificazione. Questo intervento ha permesso di ottenere fibre che appaiono morbide al tatto. Le immagini corrispondenti alla Prova 30 mostrano fibre ben separate e caratterizzate da una superficie uniforme, priva di *char* (Figura 30).

Prova 30 (10 Kg, Aria = 10,0 m³/h, T = 510 °C, t = 90 min, Ventola variabile, raffreddamento in aria)

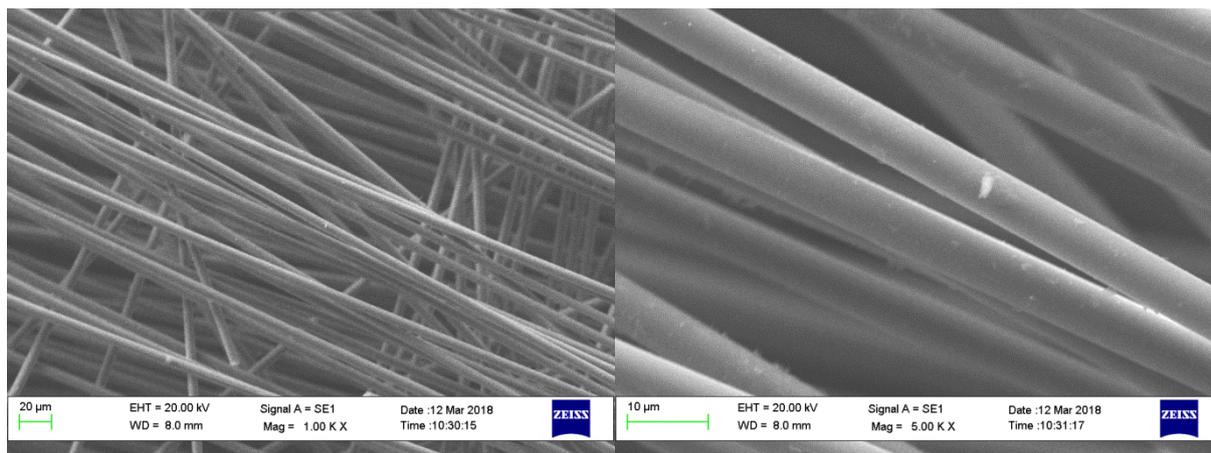


Figura 30: micrografie delle fibre recuperate a seguito della Prova 30. Ingrandimento 1000x (sx) e 5000x (dx).

Misura dei diametri

Dalle indagini SEM è possibile ottenere ulteriori informazioni riguardo la qualità delle fibre, andando a misurarne i diametri dopo il trattamento di piro-gassificazione e dopo i successivi test di stabilità termica in muffola. Dal momento che per ogni campione sono state misurate diverse fibre in punti differenti del campione, i valori determinati sono stati mediati così da ottenere un diametro medio per ognuno delle fibre recuperate in ciascuna prova di piro-gassificazione. Conoscendo inoltre il diametro di una fibra di carbonio vergine T700, corrispondente a 7,0 µm (6,8 µm senza *sizing*), è stato possibile eseguire un confronto espresso in termini di riduzione percentuale.

Di seguito viene riportata una tabella riassuntiva dei valori calcolati per le prove 18 – 32, cioè quelle effettuate su 10 kg di prepregs con pellicole protettive di PE.

Tabella 5. Diametri medi e relativa deviazione standard, e riduzione percentuale del diametro rispetto alla fibra vergine e alla fibra dopo piro-gassificazione (per le fibre dopo test in muffola)

Prova	Dopo piro-gassificazione			Dopo test stabilità termica in muffola			
	<i>d</i> (µm)	<i>Dev.st.</i>	<i>Rv</i> (%)	<i>d</i> (µm)	<i>Dev.st.</i>	<i>Rv</i> (%)	<i>Rpg</i> (%)
18	6,31	0,28	7,2	5,53	0,15	18,6	12,3
19	6,39	0,32	6,1	6,11	0,18	10,1	4,3
20	6,34	0,32	6,8	6,25	0,26	8,0	1,3
21	6,43	0,30	5,5	6,23	0,34	8,4	3,1
22	6,25	0,35	8,1	5,16	0,15	24,1	17,4
23	6,69	0,27	1,6	6,29	0,31	7,5	5,9
26	6,12	0,52	10,0	5,81	0,56	14,5	5,1
27	6,62	0,12	2,7	-	-	-	-

29	6,30	0,28	7,3	6,02	0,25	11,4	4,4
30	6,34	0,23	6,8	6,08	0,47	10,6	4,1
31	6,10	0,24	10,2	-	-	-	-
32	6,69	0,42	1,6	6,26	0,42	8,0	6,5

Rv (%): riduzione rispetto alla fibra vergine; Rpg (%): riduzione rispetto alla fibra piro-gassificata

Come si può osservare dalla deviazione standard presente in tabella, i diametri misurati nello stesso campione risultano molto prossimi tra di loro. Inoltre, possiamo notare come la riduzione percentuale di diametro prima e dopo la muffola risulti sempre più bassa quanto più si procede con le prove, ovvero quanto più il campione è stato trattato a condizioni di processo sempre più vicine a quelle ottimali.

Meritano una nota particolare soprattutto alcuni di questi risultati, come la riduzione del diametro rispetto alla fibra vergine relativa alle fibre della Prova 22. Il valore dopo piro-gassificazione è pari all'8,1 % che raggiunge il 24,1% dopo il test di stabilità termica. Questo conferma le ipotesi fatte a seguito delle prove preliminari e del test in muffola, riguardo il tempo di gassificazione di 150 minuti, decisamente troppo elevato.

Interessanti sono altresì i risultati delle prove 30 – 32, che seguono un trend direttamente correlabile al tempo di gassificazione, con la maggior riduzione dei diametri (Prova 31, 10,2%) nella prova con il tempo di gassificazione più elevato tra le tre (100 min). Il trend sembra confermarsi anche nelle fibre dopo il test di stabilità termica in muffola, pur mancando i dati relativi alla Prova 31.

Quello che emerge da questi risultati è che le condizioni ottimali possono essere ritenute quelle utilizzate per le prove con tempi di gassificazione tra 80 e 90 minuti (in particolare le prove 20, 30 e 32), con alcune prove positive anche tra quelle in cui il tempo è stato portato a 120 minuti (Prove 23 e 27). È bene ricordare che a partire dalla prova 28 il raffreddamento dopo la fase di gassificazione è stato effettuato flussando aria, quindi la riduzione dei tempi a 80 – 90 minuti nelle prove successive dovrebbe essere pressoché equivalente ai 120 minuti delle prove antecedenti la 28.

- **SPETTROSCOPIA RAMAN**

Per comprendere meglio le caratteristiche superficiali delle fibre di carbonio recuperate, oltre a quanto osservato nelle immagini SEM, alcuni dei campioni più significativi sono stati analizzati

tramite spettroscopia Raman. Questa tecnica, immediata e non invasiva, è molto impiegata per affiancare altre analisi nella valutazione di differenze strutturali nelle fibre di carbonio [56].

L'attenzione si è focalizzata essenzialmente nell'intervallo spettrale che va da 1000 a 2000 cm^{-1} , zona in cui tutti i campioni mostrano segnali significativi.

Da letteratura infatti è ben nota la presenza di due bande principali:

- **Banda G:** $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$, si riferisce alla configurazione planare sp^2 dei legami carbonio-carbonio e si riferisce al grado di grafitizzazione delle fibre;
- **Banda D:** $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$, è dovuta alla vibrazione dei legami del carbonio ibridato sp^3 ed è indotta dal disordine.

In linea di principio, la valutazione delle intensità di questi due segnali può essere direttamente correlata alla frazione di carbonio grafitico e amorfo [57]. Lo spettro riportato in Figura 31, relativo ad uno dei campioni di fibre ottenuti dal trattamento di piro-gassificazione, mostra l'intero spettro acquisito, con bande Raman G e D, note in letteratura, ben definite.

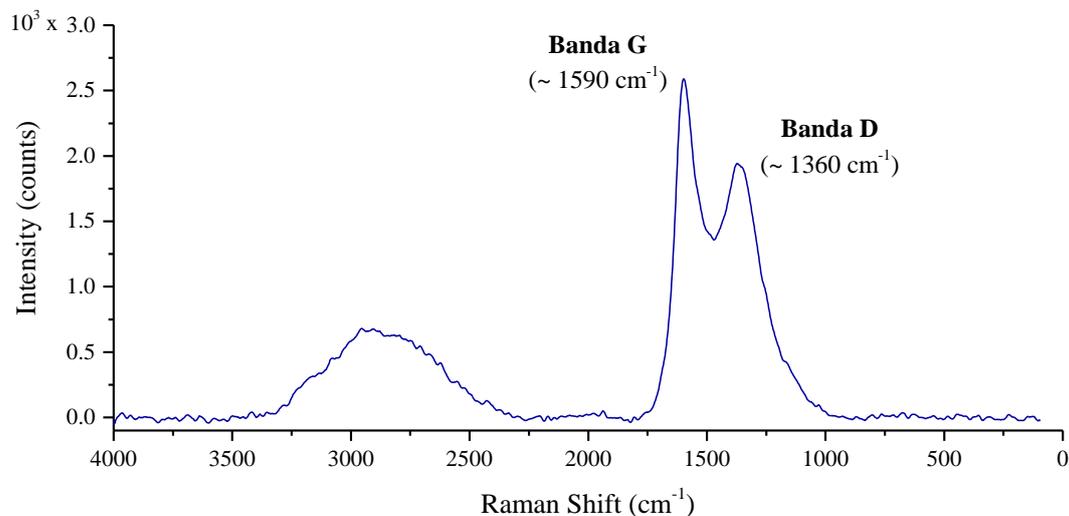


Figura 31: Esempio di spettro Raman acquisito sulla superficie di una fibra di carbonio dopo trattamento di piro-gassificazione (Prova 30).

Di seguito (Figura 32) si riporta invece un confronto, tramite sovrapposizione, tra gli spettri acquisiti sui campioni di fibre ottenuta da alcune prove ritenute rappresentative della fase finale dell'ottimizzazione del processo. Al confronto è stato aggiunto anche lo spettro Raman di fibre vergini secche T700, dello stesso tipo e produttore di quelle presenti nei prepregs di scarto utilizzati per le prove di piro-gassificazione. Queste fibre vergini non hanno subito alcun trattamento di piro-gassificazione, tuttavia sono state trattate per la rimozione del *sizing* sulla loro superficie (procedura descritta nel capitolo Materiali e Metodi), la cui presenza avrebbe

impedito di analizzare la superficie della fibra di carbonio. Le fibre di carbonio T700 hanno un modulo intermedio dovuto ad una grafitizzazione parziale, di conseguenza anche negli spettri Raman delle fibre vergini è ben visibile il segnale della banda D.

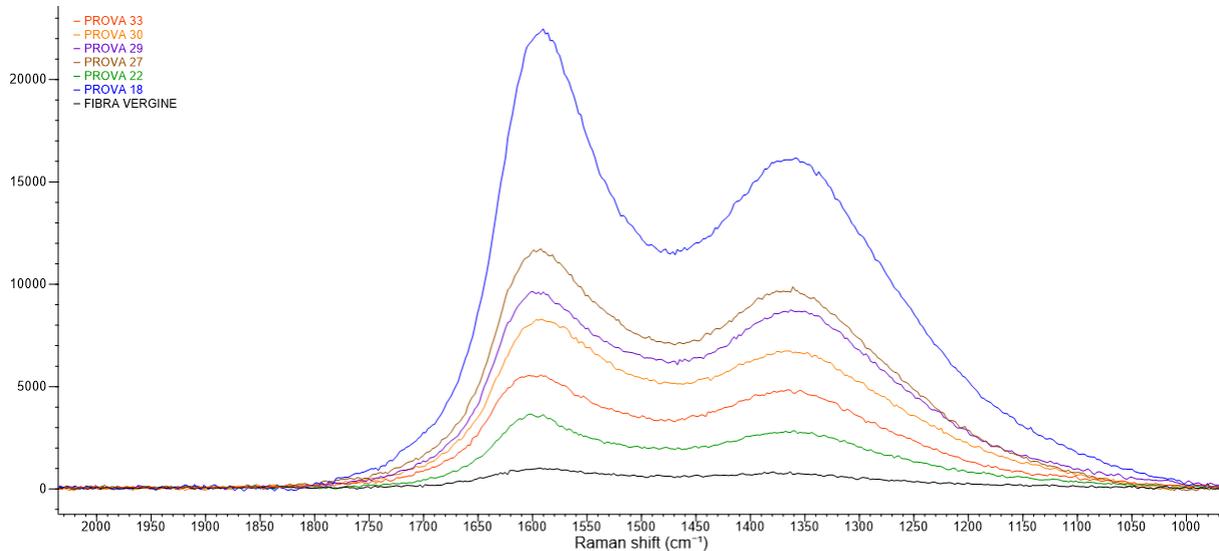


Figura 32. Confronto tra gli spettri Raman della fibra vergine e di alcune fibre piro-gassificate.

Come si può osservare dal grafico, lo spettro acquisito per la Prova 22 sembrerebbe essere quello maggiormente simile allo spettro delle fibre vergini. Tuttavia, dall'analisi SEM le fibre, benché del tutto prive di residuo, mostravano una riduzione dei diametri decisamente marcata, correlabile ad un trattamento troppo aggressivo.

D'altro canto le fibre della Prova 18, pur mostrando una certa quantità di residui di *char* pirolitico sulla superficie, se analizzate in aree prive di residui mostrano uno spettro particolarmente intenso e ben definito.

È bene tuttavia ricordare che l'intensità assoluta dei segnali delle due bande può dipendere significativamente dalle condizioni di analisi, in particolare da fenomeni di fluorescenza a volte particolarmente intensi e dalla difficoltà oggettiva nell'analizzare le fibre recuperate, che si presentano libere da resina e *sizing* e quindi molto leggere e volatili. Allo scopo quindi di ottenere un dato di paragone maggiormente oggettivo, è stato calcolato un parametro di ordine strutturale (POS), dato dal rapporto percentuale dell'intensità della Banda D sulla somma delle intensità delle Bande D e G, come indicato nell'equazione [58].

$$POS = \frac{I_D}{(I_D + I_G)} \times 100$$

I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 6, dove vengono anche indicate le differenze sostanziali tra le prove, per una più facile lettura dei valori calcolati.

Tabella 6: *Riepilogo dei parametri di ordine strutturale calcolati per i campioni delle prove selezionate, e differenze nelle condizioni di processo.*

Prova	T gassificazione (min)	Frequenza ventola (%)	Raffreddamento	POS (%)
Vergine	-	-	-	43,6
18	60	75	N ₂	49,4
22	150	100	N ₂	53,6
27	120	Variabile	N ₂	52,1
29	120	100	Aria	54,5
30	90	Variabile	Aria	49,8

È possibile notare come tutti i campioni di fibre di carbonio recuperate tramite piro-gassificazione mostrano un aumento del POS, indice del fatto che tutte hanno subito una diminuzione del grado di grafitizzazione a favore dell'introduzione di specie ossidate. È altresì evidente una correlazione tra l'aumento del parametro e l'intensità del trattamento di piro-gassificazione. I valori più elevati sono infatti stati ottenuti nelle Prove 22 e 29, che sono state condotte rispettivamente con 150 minuti di gassificazione e raffreddamento in azoto, e 120 minuti ma con raffreddamento in aria. Viceversa, i risultati più simili a quello della fibra vergine sono stati ottenuti con le Prova 18, che si è però dimostrata essere insufficiente dai risultati delle analisi precedenti, e soprattutto con la Prova 30.

Le stesse analisi sono state ripetute sulle fibre dopo il test in muffola. Questo ha permesso di valutare la stabilità termica non solo tramite la perdita di peso, ma anche grazie all'effettiva modifica della struttura superficiale delle fibre di carbonio. La sovrapposizione degli spettri ottenuti, sempre a confronto con quello della fibra vergine non trattata in alcun modo, è riportata in Figura 33.

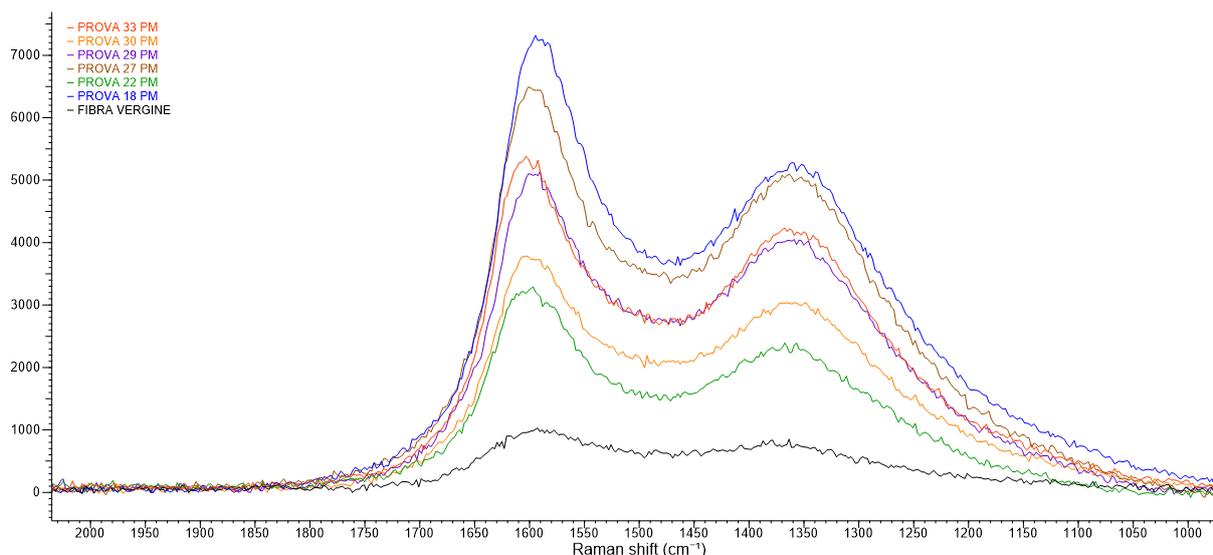


Figura 33. Confronto tra gli spettri Raman della fibra vergine e di alcune fibre piro-gassificate, dopo il test di stabilità termica in muffola

Analizzando gli spettri, si può notare un andamento analogo rispetto alle medesime fibre come uscite dall'impianto di piro-gassificazione. Da notare tuttavia una diminuzione in termini assoluti delle intensità dei segnali, che raggiungono valori massimi di circa 7500 *counts* contro i 24.000 degli spettri effettuati sulle fibre prima del test di stabilità termica in muffola.

Il calcolo del POS effettuato sulle fibre sottoposte al test di stabilità in muffola (Tabella 7) evidenzia una generale diminuzione della grafitizzazione delle fibre. Anche in questo caso le fibre che mostrano un POS più basso appartengono alle Prove 18, 27 e 30, con le seconde apparentemente più stabili termicamente, visto l'incremento minore registrato (Δ_{POS}).

Tabella 7: Riepilogo dei parametri di ordine strutturale calcolati per i campioni dopo trattamento di stabilità termica in muffola e variazione dello stesso rispetto alle analisi sulle fibre tal quali.

Prova	T gassificazione (min)	Frequenza ventola (%)	Raffreddamento	POS (%)	Δ_{POS} (%)
Vergine	-	-	-	43,6	-
18	60	75	N ₂	52,6	+3,2
22	150	100	N ₂	57,2	+3,6
27	120	Variabile	N ₂	54,6	+2,5
29	120	100	Aria	60,2	+5,6
30	90	Variabile	Aria	54,8	+4,9

Considerando tutte le evidenze delle diverse analisi e test effettuati, A fronte dei risultati ottenuti nelle varie analisi realizzate sulle fibre ottenute durante la fase di ottimizzazione del ciclo di piro-gassificazione si desume come il miglior andamento sia quello riconducibile alla

prova 30 in cui si è utilizzata una portata di aria pari a 9,6 m³/h, una temperatura di 510 °C, un tempo di gassificazione di 90 minuti con raffreddamento direttamente in aria e frequenza percentuale della ventola variabile. Infatti, le condizioni utilizzate durante la Prova 30 si sono dimostrate essere quelle migliori per il recupero di fibre più simili possibile alle fibre di carbonio vergini. Per questo motivo, queste condizioni di ciclo sono state utilizzate nelle prove 33-36, di fatto delle repliche, effettuate per validare il ciclo di piro-gassificazione, valutare la riproducibilità del processo e la consistenza delle fibre recuperate.

3.3 Validazione del ciclo di piro-gassificazione

Le condizioni di processo relative alla Prova 30 hanno dimostrato di garantire buoni risultati in termini di qualità delle fibre ottenibili, e quindi ottimi presupposti per l'industrializzazione del processo di recupero delle fibre di carbonio mediante piro-gassificazione. I risultati delle diverse analisi realizzate sulle fibre ottenute seguendo il ciclo di piro-gassificazione della Prova 30 (10 Kg, Aria = 10,0 m³/h, T = 510 °C, t = 90 min, Ventola variabile, raffreddamento in aria) suggeriscono infatti che le fibre così ottenute possano essere efficacemente riutilizzate. Nei paragrafi a seguire verranno perciò riassunti i risultati delle prove effettuate su quattro repliche della Prova 30 in modo da dimostrare l'effettiva riproducibilità del processo. Per tutte le prove sono state mantenute le medesime condizioni operative. Anche le strumentazioni adoperate per caratterizzare i prodotti ottenuti sono invariate rispetto alla fase precedentemente descritta.

In particolare, le informazioni sono state ricavate mediante:

- Resa di piro-gassificazione
- Stabilità termica (Test in muffola)
- Analisi morfologica (SEM-EDS)
- Analisi superficiale (Microscopia RAMAN)

3.3.1 Osservazioni sperimentali

- **Resa di piro-gassificazione**

Analogamente a quanto fatto durante le prove di ottimizzazione, anche per quelle di validazione del ciclo di piro-gassificazione una prima indicazione sull'esito della prova è stata ottenuta dal calcolo della perdita di peso percentuale rispetto alla carica iniziale e dal confronto dei risultati con il valore di perdita teorico (50—52 %). I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 3, insieme a quello della Prova 30, di cui le successive sono di fatto repliche. È bene ricordare che il calcolo

della perdita di peso relativo alla Prova 30 è stato falsato dalla eccessiva perdita di fibre recuperate in fase di scaricamento del reattore. Il dato più rilevante riguarda la Prova 35, che è risultata in una perdita di peso limitata, solamente 48 %. Nel corso di questa Prova tuttavia sono state riscontrate anomalie che hanno portato ad una riduzione della quantità di aria immessa nel reattore durante la fase di gassificazione. I risultati della prova sono comunque stati inseriti per comparazione.

Tabella 8. Risultati delle misure di perdita di peso dei campioni

Prova	Peso iniziale (kg)	Peso finale (kg)	Perdita di peso (% m/m)
30	10,29	4,28	57,2
33	10,01	4,85	51,5
34	10,00	4,77	52,3
35	10,01	5,21	48,0
36	10,02	4,64	53,7

- **Stabilità Termica**

Test in muffola

Le prove di stabilità termica condotte sono riassunte in Tabella 9. **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata..**

Tabella 9. Risultati relativi alla stabilità termica delle Prove 33-36 a confronto con la Prova 30

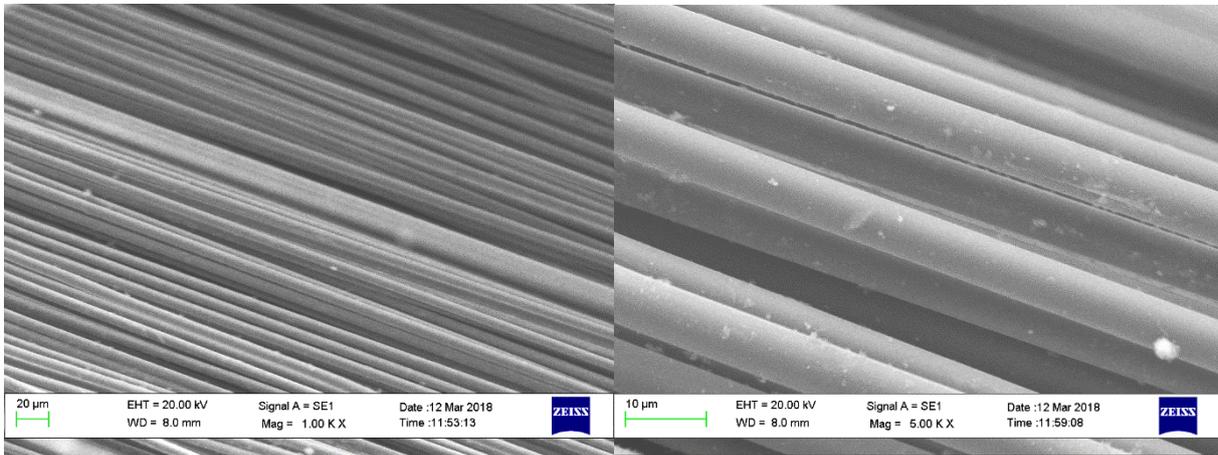
Prova	Perdita di peso (% m/m)			
	1	2	3	media
30	21,27	17,22	19,13	19,2
33	16,24	13,76	15,03	15,0
34	17,04	13,19	15,87	15,4
35	20,77	17,07	13,42	17,1
36	16,93	15,24	16,13	16,1

Come si può osservare dai dati, le perdite di peso percentuali sono mediamente lievemente inferiori rispetto al risultato della Prova 30, ma tra di loro molto simili, indice di una buona riproducibilità, ad eccezione della Prova 35. Questo risultato è in accordo con l'osservazione sperimentale durante la conduzione della prova e con il valore inferiore al teorico della resa di piro-gassificazione.

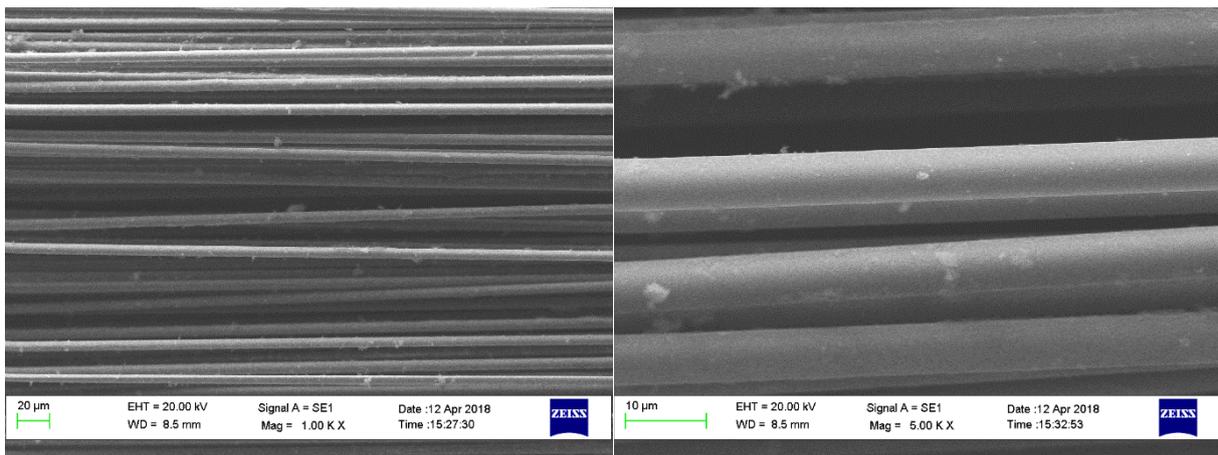
- SEM-EDS

Le micrografie ottenute al SEM per le Prove 33-36 sono riportate in Figura 34.

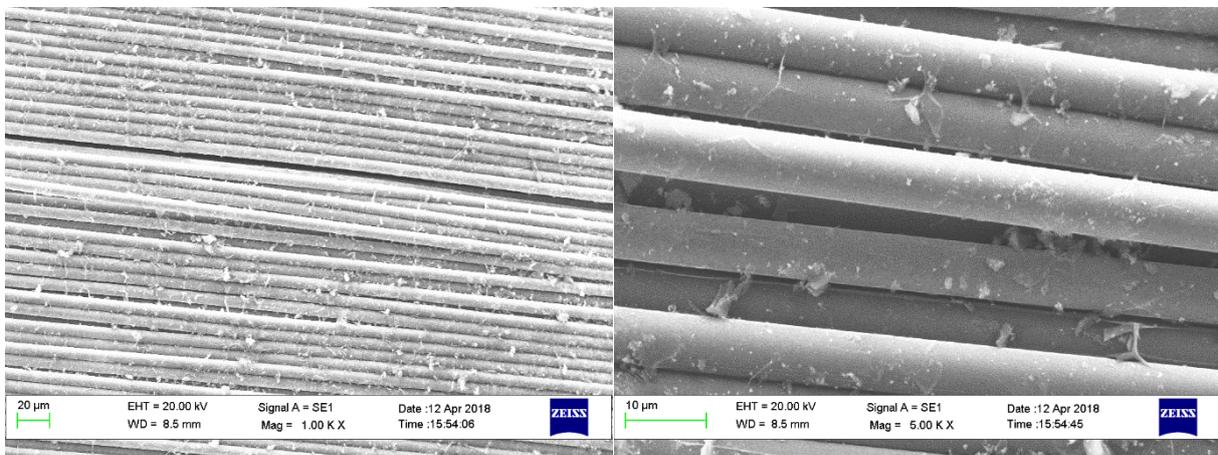
Prova 33



Prova 34



Prova 35



Prova 36

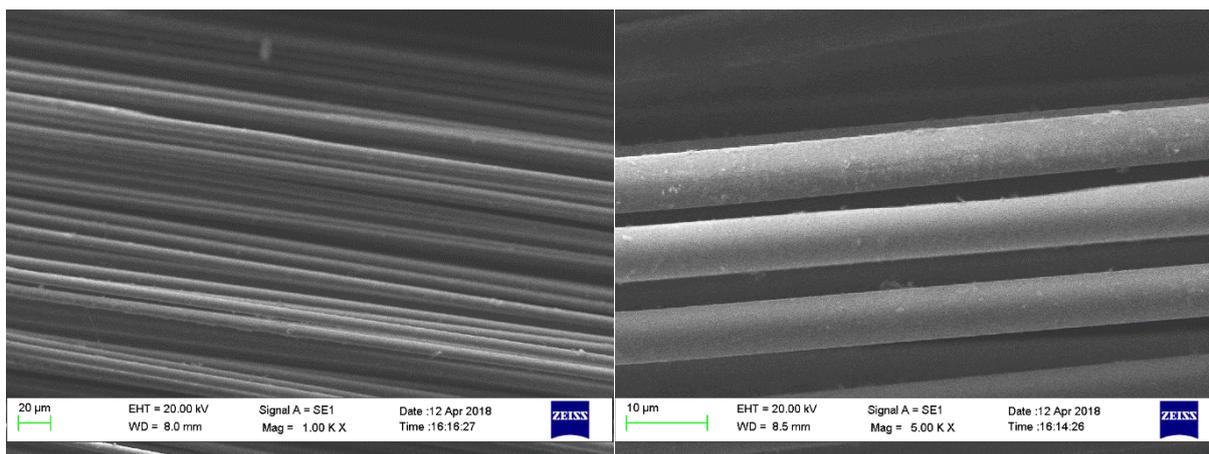


Figura 34: micrografie delle fibre recuperate nelle Prove 33–36. Ingrandimento 1000x (sx) e 5000x (dx).

Come si può facilmente osservare, le fibre risultano pulite e prive di residui di *char* pirolitico, con la presenza di piccole particelle bianche derivanti come dimostrato precedentemente dalle pellicole protettive in PE. È altresì lampante l’incompleta gassificazione osservabile nel campione di fibre provenienti dalla Prova 35, che appaiono evidentemente coperte di residui di resina pirolizzata. Un’ulteriore conferma di ciò è data dall’osservazione delle stesse fibre dopo il test di stabilità termica, come osservabile dalle micrografie riportate in Figura 35.

Prova 35. Dopo test di stabilità termica in muffola

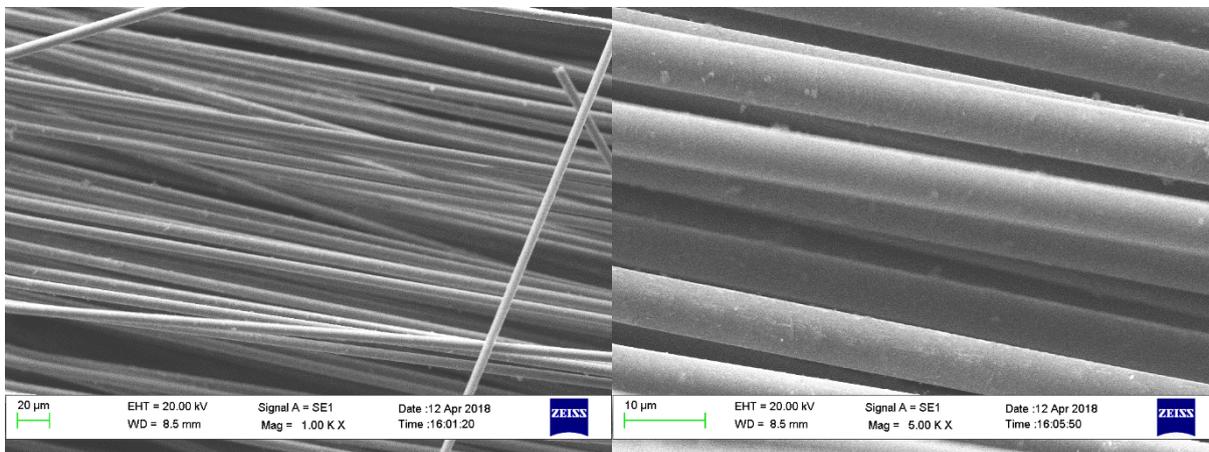
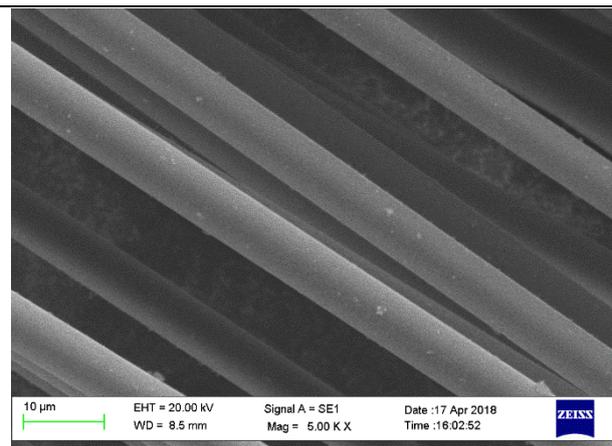
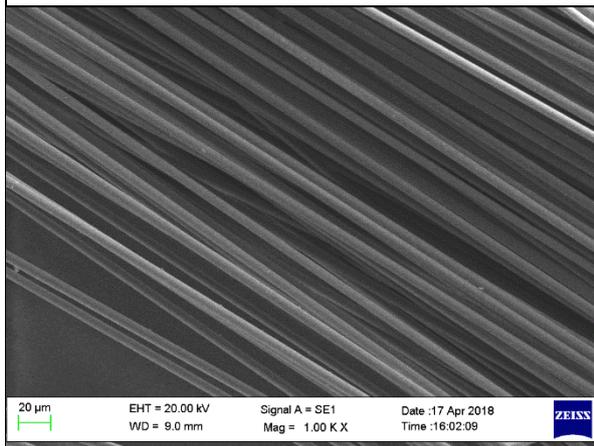


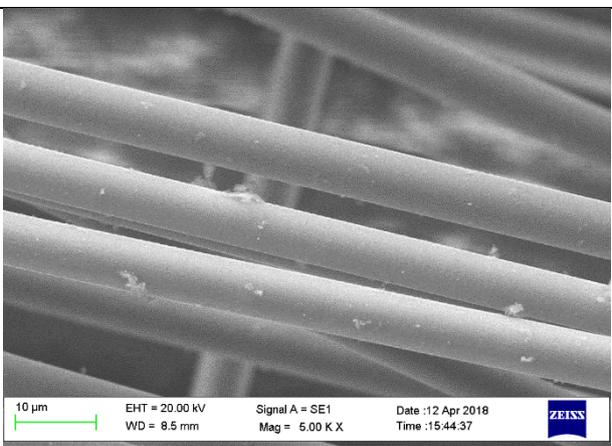
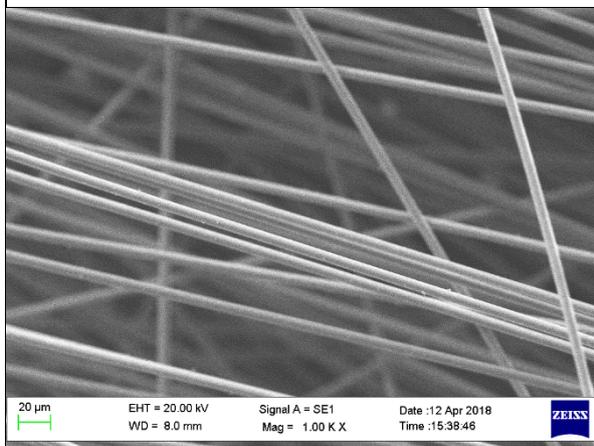
Figura 35: micrografie delle fibre recuperate nella Prova 35 dopo trattamento di stabilità termica in muffola. Ingrandimento 1000x (sx) e 5000x (dx).

Risulta evidente come le fibre, dopo essere state riportate a temperature di processo in atmosfera ossidante, risultino prive di residui di *char*. Le uniche particelle visibili infatti, sono le stesse, di natura inorganica, presenti anche su tutte le altre fibre, sia prima che dopo il test di stabilità termica in muffola.

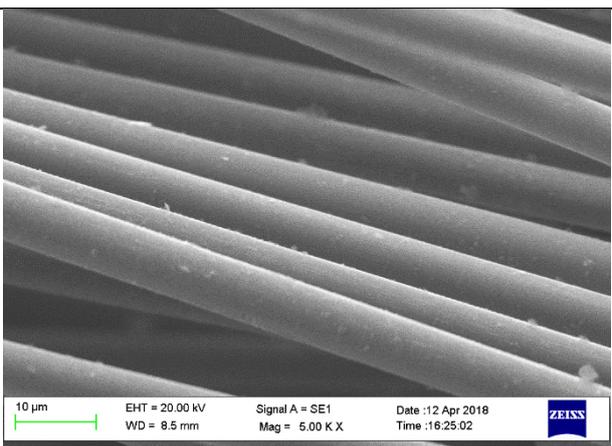
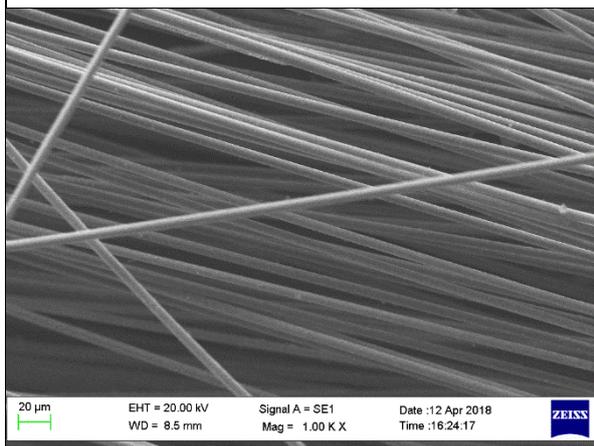
Prova 33. Dopo test di stabilità termica in muffola



Prova 34. Dopo test di stabilità termica in muffola



Prova 36. Dopo test di stabilità termica in muffola



Misura dei diametri

Anche le fibre ottenute dalle prove di validazione del ciclo sono state misurate per valutare la riduzione percentuale dei diametri, conoscendo quello delle fibre di carbonio vergine T700,

(7,0 μm , 6,8 μm senza *sizing*). Di seguito viene riportata una tabella riassuntiva dei valori misurati per le prove 33-36 (Figura 35).

Tabella 10. Diametri medi, deviazione standard e riduzione percentuale del diametro rispetto alla fibra vergine

Prova	Dopo piro-gassificazione		
	d (μm)	Dev.st.	R_v (%)
30	6,34	0,23	6,8
33	6,37	0,42	6,3
34	6,43	0,26	5,5
35	7,04	0,19	-
36	6,64	0,27	2,4

R_v (%): riduzione rispetto alla fibra vergine; R_{pg} (%): riduzione rispetto alla fibra piro-gassificata

Come si può osservare, i diametri delle fibre misurati dopo le Prove 33 – 36 sono molto simili tra loro ed a quelli della Prova 30. L'eccezione è sempre rappresentata dalla Prova 35, che mostra un diametro medio pressoché identico ad una fibra di carbonio vergine T700 con *sizing*, probabilmente a causa dello strato di *char* pirolitico presente sulle fibre, che ha contribuito positivamente al diametro totale delle fibre.

• SPETTROSCOPIA RAMAN

Un'ulteriore conferma circa la ripetibilità del ciclo di piro-gassificazione messo a punto viene fornita dalla spettroscopia Raman delle fibre recuperate nelle Prove 33 – 36. A titolo esemplificativo, vengono riportati gli spettri delle fibre relative alle Prove 33 e 34, prima e dopo la muffola, a confronto con la fibra vergine (Figura 36 e Figura 37)

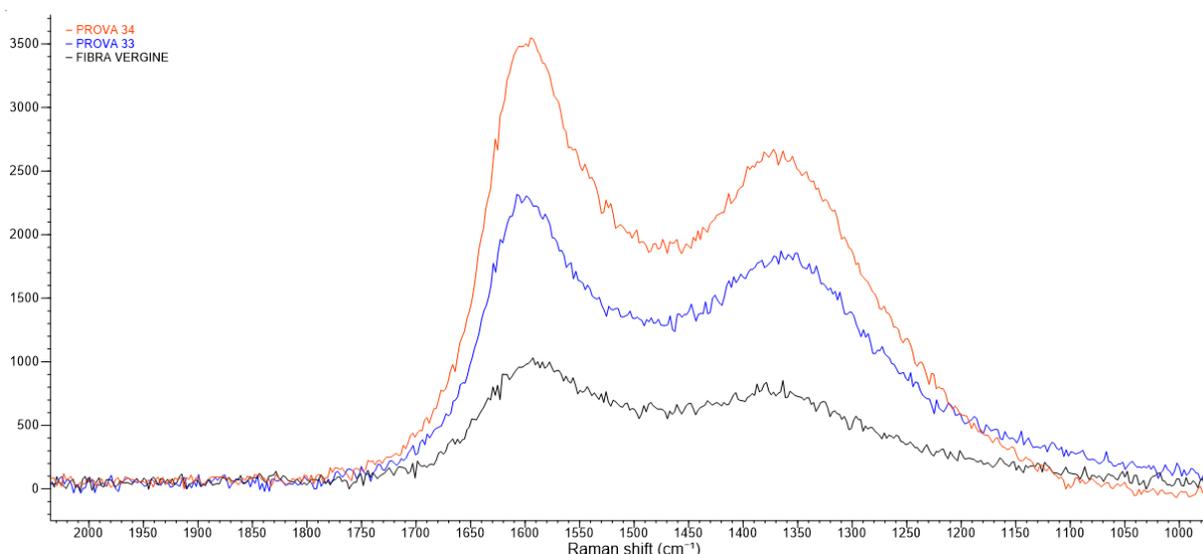


Figura 36. Confronto tra gli spettri della fibra vergine, della prova 33 e della prova 34

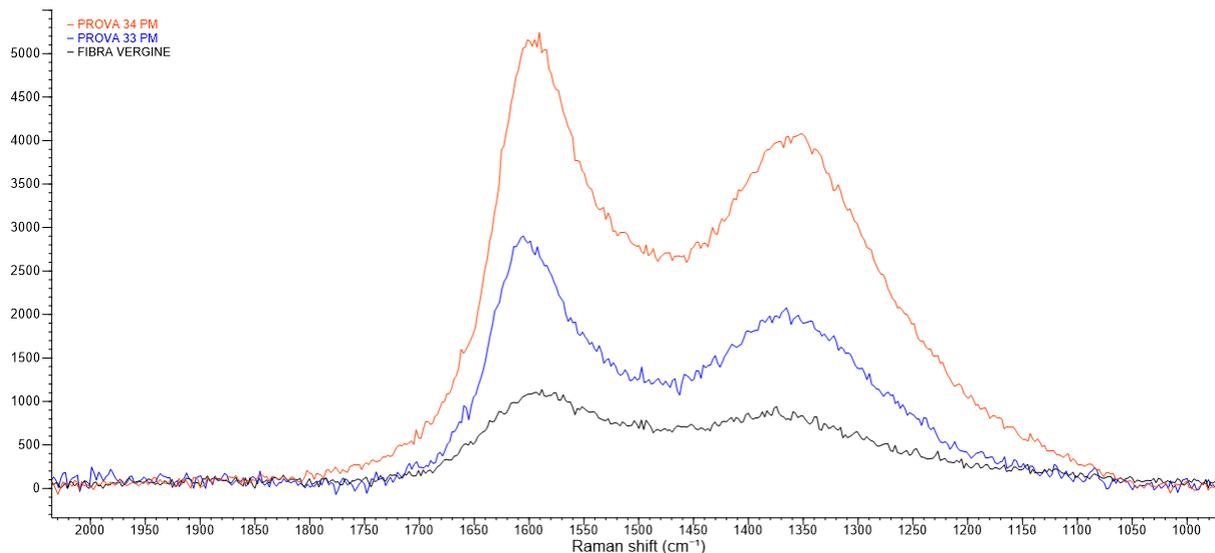


Figura 37. Confronto tra gli spettri della fibra vergine, della prova 33 e della prova 34

Analogamente a quanto fatto per le prove di ottimizzazione, anche in questo caso sono stati calcolati i parametri di ordine superficiale (POS) dagli spettri Raman delle fibre (Tabella 11).

Tabella 11: Riepilogo dei parametri di ordine strutturale calcolati per i campioni delle Prove 30, 33 e 34.

Prova	POS (%)
Vergine	43,6
30	49,8
33	44,5
34	48,6

I risultati sono lievemente migliori rispetto a quanto ottenuto dalle analisi sulle fibre della Prova 30, essendo più vicini al valore calcolato per la fibra vergine.

Alla luce delle analisi di conferma effettuate sulle Prove 33-36 è possibile affermare che il ciclo di piro-gassificazione messo a punto sull'impianto pilota di Curti S.p.A. sia sufficientemente riproducibile, e che uno scale-up del processo su scala maggiore sia possibile.

4. CONCLUSIONI

Il presente elaborato ha indagato da un punto di vista sperimentale il tema della gestione del recupero delle fibre di carbonio.

Il progetto, svolto all'interno del gruppo di ricerca di polimeri del dipartimento di Chimica Industriale, ed in collaborazione con la Divisione Energia dell'azienda Curti SpA di Castel Bolognese (RA), aveva l'obiettivo di ottimizzare un innovativo impianto pilota semi-industriale per il recupero degli scarti di fibre di carbonio, approfondendo un lavoro effettuato precedentemente su scala laboratorio. I risultati di tale studio hanno infatti rappresentato il punto di partenza di questo progetto.

L'attenzione è stata focalizzata sulla valutazione delle diverse condizioni di processo e loro influenza sulla degradazione del residuo carbonioso, presente sulla superficie delle fibre dopo il trattamento di pirolisi. Un secondo processo di ossidazione parziale, effettuato nello stesso reattore e nel medesimo ciclo di trattamento, è stato sviluppato per ottenere delle fibre caratterizzate da una superficie uniforme, esente da zone danneggiate o dalla presenza di residui di *char* pirolitico.

La modalità scelta per il perseguimento di questo obiettivo è stata quella suddividere il lavoro di ricerca in:

- Ricerca bibliografica;
- Ottimizzazione impiantistica con caratterizzazione dei materiali ottenuti;
- Validazione del ciclo di piro-gassificazione con successiva caratterizzazione dei prodotti per la valutazione di un loro potenziale riutilizzo.

Nella prima fase sono state ricercate in letteratura applicazioni e tecnologie per il riciclo delle fibre di carbonio. Ciò è servito a comprendere lo stato dell'arte dell'applicazione della pirolisi, e di successive tecniche di *upgrading* come metodo di recupero.

Ricavate le informazioni desiderate, si è proceduti con la seconda fase in cui si è ricercata la migliore combinazione dei parametri di processo per rendere operabile l'impianto, ovvero un impianto pilota che esegue, in un unico reattore, sia le fasi di pirolisi che di gassificazione. Per realizzare ciò è stata valutata l'influenza sul prodotto di alcuni parametri quali: flusso di aria,

temperatura e tempo di gassificazione, frequenza della ventola, modalità di raffreddamento e disposizione del campione all'interno del reattore.

Le prime prove sono servite per verificare il comportamento dell'impianto, risolvere eventuali problemi e criticità, e valutare l'effetto dei parametri di processo sulle fibre recuperate. Per confermare quanto constatato da prime valutazioni (visive, tattili e di resa di piro-gassificazione) le fibre recuperate dopo ogni prova sono stati sottoposti ad una serie di analisi di caratterizzazione sia semplici, come il test di stabilità termica in muffola, sia ricorrendo a tecniche più sofisticate quali analisi termogravimetrica (TGA), microscopia elettronica a scansione (SEM) e spettroscopia Raman. Queste ultime sono state utilizzate per ottenere informazioni riguardo la morfologia delle fibre su scala microscopica, mediante SEM, e per misurarne il diametro. Inoltre, tramite la sonda EDS è stata determinata la natura delle impurezze presenti. Infine, la spettroscopia Raman è stata utilizzata per valutare eventuali modifiche alla struttura grafitica delle fibre di carbonio, indotte dal trattamento di gassificazione, ed avere così ulteriori conferma di quanto attestato con le altre tecniche analitiche.

Sulla base delle evidenze ottenute dopo e durante ogni prova, sono stati variati gradualmente i parametri precedentemente indicati fino ad arrivare alla Prova 30 in cui il campione appare privo di residui a coprire la superficie, che risulta essere la più simile a quella delle fibre vergini utilizzate come confronto. I risultati provenienti dall'ottimizzazione del ciclo di piro-gassificazione hanno permesso di giungere alla scelta della Prova 30 come modello per verificare la riproducibilità del processo.

In questa seconda fase sono state condotte quattro prove (33-36, repliche della Prova 30) di validazione del ciclo di piro-gassificazione. Le prove hanno dimostrato come la combinazione dei parametri scelti oltre ad essere valida sia anche riproducibile. Tutto ciò è stato verificato sottoponendo i campioni alle medesime prove di caratterizzazione citate in precedenza e confrontando i risultati ricavati.

Ovviamente è importante tenere in considerazione lo scenario rispetto al quale i parametri di processo sono stati ottimizzati e sarà importante verificarne ulteriormente l'efficacia sia su scale maggiori sia nel trattare scarti di compositi con combinazioni matrice/rinforzo diverse. Un altro aspetto da sottolineare è che in questa fase l'attenzione non è stata focalizzata sulla possibilità di ottenere dei recuperi energetici dai gas in uscita. Sarebbe, dunque, interessante studiare come la possibilità di un recupero energetico possa permettere di aumentare il valore

del processo consentendo da un lato il recupero delle fibre e dall'altro la possibilità di produrre energia elettrica.

Da tutto questo lavoro quindi si desume come, una volta messi a punto i parametri di processo, la piro-gassificazione risulti essere una valida soluzione per il recupero di fibre di carbonio da materiali compositi. Le fibre così ottenute, benché presentino tracce di residui inorganici superficiali, possono essere idonee ad un successivo riutilizzo in quanto le proprietà superficiali delle fibre non sembrano compromesse.

5. PARTE SPERIMENTALE

5.1 Reagenti e materiali

I materiali utilizzati per questo lavoro di tesi sono essenzialmente scarti di preimpregnati per laminazione che sono stati forniti da una casa automobilistica il cui nome, per ragioni di segretezza industriale, non può essere rivelato.

Questi materiali sono costituiti essenzialmente da:

- ritagli di tessuti in carbonio a fibre lunghe intrecciate (Toray T700-6K), impregnate con una resina epossidica non reticolata e aventi su ambo i lati dei fogli protettivi di polietilene di colore bianco;
- scarti di un composito termoindurente reticolato a base di una resina vinilestere rinforzata con fibre corte random da 25 mm, fabbricato tramite stampaggio SMC.

I materiali così descritti sono stati caricati all'interno del reattore in un apposito cestello portacampione, senza subire alcun tipo di pretrattamento.

Al fine di ottenere fibre riciclate il cui comportamento possa essere assimilabile a quello delle fibre vergini, i campioni ottenuti sono stati confrontati con le fibre vergini Toray T700-6K, precedentemente sottoposte ad un trattamento di rimozione del sizing superficiale.

Tale trattamento consiste nell'inserimento di 100-120g di fibre in un pallone a 3 colli dalla capacità di 1L insieme a 700mL di acetone a riflusso per 24h. Trascorso questo tempo, sono stati inseriti altri 700mL di acetone fresco per un nuovo riflusso della durata di 24 h. A seguito del trattamento, le fibre sono state fatte asciugare a temperatura ambiente.

5.2 Strumenti e metodi

L'impianto utilizzato per le prove di piro-gassificazione è un impianto pilota batch semi-industriale di proprietà di Curti S.p.A. in grado di trattare fino a 10 kg di materiale per ciclo di piro-gassificazione.

L'ottimizzazione dei parametri di processo dell'impianto, necessaria al fine di ottenere fibre di carbonio riciclate riutilizzabili, è stata effettuata sottoponendo le fibre recuperate a diverse analisi dopo ogni prova di piro-gassificazione.

Per valutare la stabilità termica delle fibre di carbonio trattate, si è proceduto a riscaldarle nuovamente alle temperature di processo, ed in ambiente ossidante, in modo da verificarne il comportamento. Le strumentazioni adoperate sono muffola e termobilancia (TGA). La fase di caratterizzazione è stata invece effettuata tramite analisi morfologica (microscopia elettronica a scansione, SEM, accoppiata alla sonda EDS), e spettroscopia Raman.

5.2.1 Muffola

L'informazione inerente alla stabilità termica ad alta temperatura in aria delle fibre di carbonio è stata ottenuta mediante analisi in muffola. Quest'analisi è stata condotta inserendo un campione rappresentativo di alcuni grammi di peso all'interno di un crogiolo in porcellana tarato, e portandolo lentamente alla temperatura di 500 °C. Una volta raggiunta questa temperatura, il campione è stato mantenuto all'interno della muffola per 45 minuti, dopodiché la muffola viene fatta raffreddare sotto i 200 °C e il crogiolo estratto per terminare il raffreddamento in essiccatore. La differenza tra la pesata iniziale e quella finale indica la quantità di *char* residuo nel caso di campioni che hanno subito una gassificazione insufficiente, oppure la quantità di fibra degradata nel caso di campioni trattati eccessivamente.

L'apparecchiatura è costituita da un forno elettrico Nabertherm L9/12 che permette di raggiungere elevate temperature (fino a 1200 °C) e da un controller programmabile S27 per la gestione delle rampe di riscaldamento (Figura 1).



Figura 38. Muffola Nabertherm L9/12 con controller S27

5.2.2 Analisi termogravimetrica TGA

L'analisi termogravimetrica [59] si basa sulla variazione della massa del campione al variare della temperatura. Le variazioni di peso possono essere dovute sia alla semplice perdita di umidità sia a reazioni chimiche più o meno complesse nelle quali si abbia la liberazione di sostanze gassose; nel caso siano presenti gas in grado di reagire con il campione, lo strumento può registrare un aumento di peso (es. ossidazione di un metallo in presenza di aria)

La strumentazione, di cui uno schema generale è riportato in Figura 2, è tipicamente costituita da:

- *Bilancia analitica sensibile*, realizzata in modo da non far incidere sulla misurazione della massa del campione le variazioni relative alla temperatura.

È costituita da un piattello, inserito all'interno di un forno in cui sia la temperatura che l'atmosfera possono variare in base al tipo di programmata scelto. Il piattello è sostenuto da un'asta dello stesso materiale che, con un opportuno contrappeso, poggia su uno dei coltelli del giogo. Una variazione [60] nella massa del campione produce una deflessione del giogo che va ad interporre un otturatore tra la lampada ed uno dei due fotodiodi. La conseguente variazione della corrente del fotodiode viene amplificata ed inviata alla bobina situata tra i poli del magnete. Il campo magnetico generato dalla bobina riporta il giogo nella sua posizione originale. La corrente amplificata dai fotodiodi viene misurata e trasformata in massa o nella perdita di massa tramite il sistema di acquisizione dei dati.

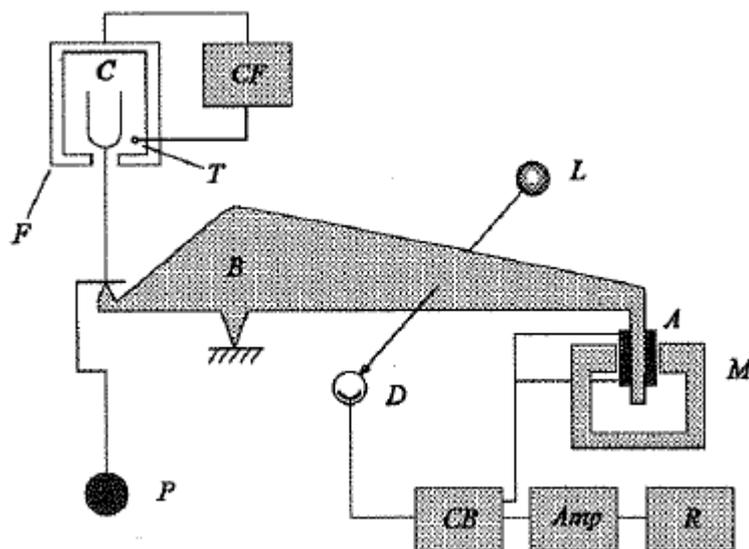


Figura 39. Schema di termobilancia [59] : F, Fornetto; C, campione; T, controllo della temperatura; CF, circuito controllo fornello; P, contrappeso; B, giogo; A, bobina; M, magnete; L e D, lampada e fotodiodo; CB, controllo bilanciamento; Amp, circuito amplificatore; R, registratore

- *Forno con dispositivo a termocoppia per la misura della temperatura, caratterizzato da un buon isolamento termico per impedire ogni trasferimento di calore alla bilancia.*
- *Sistema che dia la possibilità di operare in maniera dinamica sia in atmosfera inerte che sotto flusso di aria.*
- *Sistema che permetta la raccolta dei dati, la loro elaborazione e presentazione, in forma digitale o grafica.*

Nell'ambito dei polimeri, i termogrammi forniscono informazioni sui meccanismi di decomposizione dei vari polimeri in quanto i profili di decomposizione sono caratteristici di ogni polimero e, in alcuni casi, possono essere adoperati per l'identificazione. Le analisi termogravimetriche (TGA) delle fibre di carbonio sono state eseguite con uno strumento TA Instruments SDT-Q600, mostrato in Figura 3 insieme al banco ottico FT-IT Agilent Cary 600, non utilizzato per le misure riportate in questo elaborato. Le misure sono state effettuate all'interno di crogioli di allumina, utilizzando una quantità di campione di circa 8-10 mg.

La programmata prevede un iniziale riscaldamento in aria con una rampa di 40°C/min fino alla temperatura di 500°C ed un seguente stadio isoterma della durata di 60 minuti per stimare sia l'eventuale quantità di char residuo sulle fibre che la stabilità termica delle stesse.

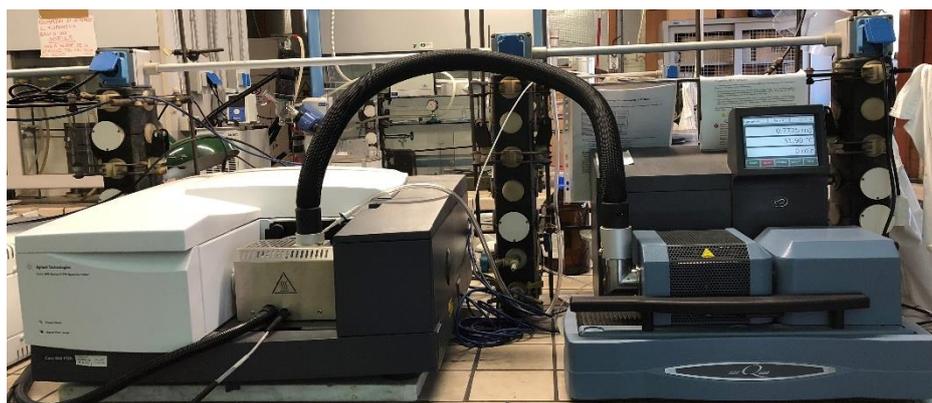


Figura 40. TA Instruments SDT-Q600

5.2.3 Microscopia a scansione elettronica (SEM) [61]

Al fine di valutare l'aspetto della superficie delle fibre, i campioni provenienti dal processo di pirogassificazione sono stati osservati al microscopio a scansione elettronica (SEM).

Il microscopio elettronico a scansione (SEM, Scanning Electron Microscope) è uno strumento elettro-ottico in cui un sottile fascio di elettroni di 5-10 nm di diametro (elettroni primari) viene direzionato sulla superficie del campione. Gli elettroni "scatterati" dalla superficie vengono rilevati da un detector producendo un'immagine tridimensionale.

Lo strumento è caratterizzato da:

- *Sistema di illuminazione*: filamento di tungsteno riscaldato sottovuoto che genera gli elettroni. Gli elettroni emessi vengono focalizzati da lenti magnetiche sul campione sotto forma di un sottile fascio;
- *Sistema di vuoto*: dove il fascio elettronico interagisce con il campione. Lo strumento opera in alto vuoto accoppiando pompe meccaniche e pompe a diffusione a pompe turbomolecolari;
- *Rivelatori*, che acquisiscono i segnali dell'interazione fascio-campione e li trasferiscono agli elaboratori;
- *Sistema di formazione dell'immagine*: si forma sulla superficie del tubo a raggi catodici che segue il sistema di illuminazione durante la scansione del campione. Il contrasto dipende dalla intensità degli elettroni secondari che varia nei vari punti del campione e dipende fortemente dall'angolo di incidenza.

A seguito del bombardamento degli elettroni, il materiale emette delle radiazioni, di cui le più importanti ai fini analitici sono costituite da:

- *Elettroni retroriflessi (Backscattered Electrons, BSE)*: elettroni del raggio incidente che rimbalzano con energia diverse a seconda delle caratteristiche del campione nel punto di incidenza;
- *Elettroni secondari (Secondary Electrons, SE)*: elettroni dello stato di valenza degli elementi costituenti il materiale strappati dagli elettroni primari che durante l'impatto cedono energia;
- *Raggi X caratteristici (Energy Dispersive X-Rays, EDX)*: radiazioni emesse dagli elementi del campione a seguito della eccitazione degli elettroni interni prodotta dall'impatto del raggio incidente.

Queste radiazioni sono le responsabili della formazione dell'immagine.

Dall'analisi condotta con il microscopio elettronico SEM si ottengono informazioni riguardanti soltanto l'aspetto morfologico del campione; accoppiando al SEM una sonda EDS, che sfrutta l'interazione tra il fascio di elettroni e il campione, si ottengono informazioni relative alla composizione elementare del campione grazie all'emissione dei raggi X caratteristici. È possibile quindi eseguire analisi con spot di pochi micron da cui derivano spettri caratteristici di tutti gli elementi presente nella zona analizzata.

Il microscopio utilizzato è uno ZEISS EVO 50 EP (Figura 4), impostato in modalità ambientale con ≈ 100 Pa di pressione nella camera. Per l'esecuzione di una microanalisi puntuale è stata usata una sonda EDS Oxford Inca 350, che ha permesso l'identificazione di eventuali particelle estranee presenti in superficie.



Figura 41. TA Instruments SDT-Q600

Il campione solido è stato ridotto introdotto tal quale nello strumento: essendo un campione conduttivo non è stata necessaria alcuna operazione di trattamento in questo senso.

5.2.4 Spettroscopia Raman

La tecnica su cui si basa la spettroscopia Raman sfrutta un fenomeno fisico scoperto nel 1928 dal fisico indiano C.V. Raman che gli valse il Premio Nobel due anni dopo. Raman notò che la lunghezza d'onda di una piccola frazione della radiazione diffusa da certe molecole differiva da quella del fascio incidente e che il cambiamento di lunghezza d'onda dipendeva dalla struttura chimica delle molecole responsabili della diffusione: l'*effetto Raman*, appunto.

Il principio su cui si basa la tecnica Raman è la diffusione di una radiazione monocromatica incidente sul campione. Le informazioni ottenibili derivano dal modo con cui questo fenomeno avviene.

Se l'urto della radiazione sulla molecola è di tipo anelastico, vi è una riemissione, in ogni direzione di una luce molto debole ($\sim 10^{-8}$ volte l'intensità della luce incidente), che differisce in energia dalla radiazione incidente; fenomeno noto appunto come Effetto Raman.

Gli spettri Raman sono ottenuti irradiando il campione con una potente sorgente laser di radiazione monocromatica visibile o infrarossa. La radiazione diffusa viene intercettata da uno spettrofotometro che ne misura lo spettro ad un certo angolo. Tale radiazione può essere di tre tipi, chiamati: *Stokes*, *anti-Stokes* e *Rayleigh*. Di queste le più importanti sono le righe Stokes poiché legate ai gruppi funzionali della molecola del campione e ai loro modi di vibrazione. Vengono perciò sfruttate a scopo diagnostico per identificare qualitativamente i composti presenti nel campione..

Dal punto di vista dell'assetto della strumentazione tre sono le componenti essenziali: una *sorgente laser*, un *sistema di illuminazione del campione* e un appropriato *spettrofotometro*.

La *sorgente*, di solito un laser elio/neon, emette la radiazione laser a lunghezza d'onda fissata; oltre alla riga principale, vengono emesse anche numerose righe spurie, di bassa intensità, che devono essere rimosse con appropriati filtri. Quando è richiesta una maggiore sensibilità, si adoperano laser a ioni di argon, le cui righe cadono a 488,0 e 514,5 nm poiché consente di ottenere righe Raman che sono circa tre volte più intense di quelle prodotte da una sorgente a elio/neo di pari potenza.

Le finestre, le lenti e gli altri componenti ottici che costituiscono il *sistema di illuminazione*, possono trovarsi in vetro. La radiazione laser viene focalizzata su una piccola area del campione e la radiazione emessa è, a sua volta, focalizzata efficacemente sulla fenditura; di conseguenza è possibile esaminare campioni molto piccoli. Nel caso dei polimeri, il campione viene esaminato direttamente, senza alcun pretrattamento, a differenza dei solidi che invece richiedono la riduzione in polvere fine.

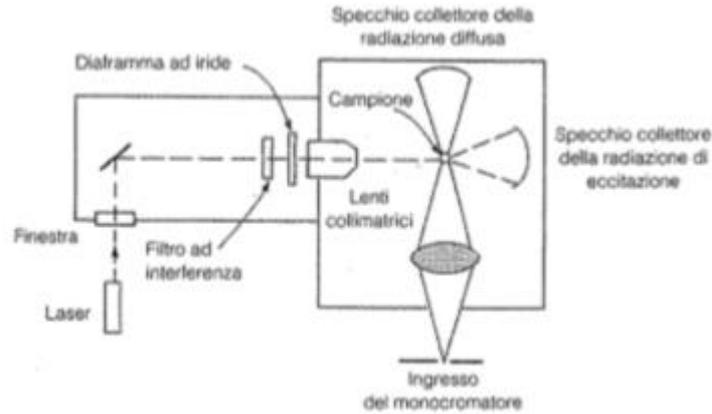


Figura 42. Esempio di un sistema di illuminazione del campione nella spettroscopia Raman [62]

Gli *spettrometri* più utilizzati sono formati da un doppio monocromatore che serve a ridurre le radiazioni spurie che arrivano al rivelatore. Inoltre, viene adottata la configurazione a doppio raggio per compensare le fluttuazioni di intensità della sorgente. Come rivelatori vengono usati dei tubi fotomoltiplicatori.

Nel nostro caso, lo strumento utilizzato è un micro-spettrometro Renishaw Raman RM1000 interfacciato ad un microscopio Leica DMLM (obj. 5×, 20×, 50×, 20×UWLD). La sorgente adoperata è un laser ad Ar⁺ (514.5 nm, P_{out}=25mW). Per eliminare lo scattering di tipo Rayleigh, il sistema è dotato di un filtro notch per il laser ad Ar⁺. Il reticolo è un monocromatore con un passo di 1200 lines/mm. Il rivelatore è di tipo CCD (*Charge-Coupled Device*) raffreddato termoelettricamente (203 K).

Tale strumento è servito nell'identificazione della struttura cristallina delle fibre in esame e di eventuali variazioni dello spettro dovute alla presenza di residui quali resina non pirolizzata, *char* non rimosso dalla gassificazione o additivi inerti derivanti dalla matrice polimerica.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] T. A. Edison, "U.S. Patent," 1879.
- [2] S. J. Park and G. Y. Heo, "Carbon Fibers," *Springer Ser. Mater. Sci.*, vol. 210, pp. 1–30, 2015.
- [3] T. Edition, *FIBER- REINFORCED*. 2007.
- [4] D. Chung, *Carbon Fiber Composites*, no. August. 1994.
- [5] "J. Electrochem. Soc.," vol. 147 C, p. 106, 1959.
- [6] G. E. Cranch, "In Proceedings of the Fifth Conference on Carbon," *Pergamon Press. New York*, vol. 1, p. 589, 1962.
- [7] E. Fitzer and M. Heine, "Fibers , 5 . Synthetic Inorganic," 2005.
- [8] and A. L. I. Crivelli Visconti, G. Caprino, *Materiali compositi: tecnologie, progettazione, applicazioni*. 2009.
- [9] and G. M. M. L.C. Dorworth, G.L. Gardiner, *Essentials of Advanced Composite Fabrication & Repair*, 1st ed. Aviation Supplies & Academics, 2009.
- [10] P. Morgan, *Carbon Fibers and their Composites*, 1st ed. 2005.
- [11] S. L. and A. Witschnigg, "New developments in polymer composites research," 2013.
- [12] Chapman and Hall, *Carbon and high performance fibres directory*, V. 1991.
- [13] I.M. Daniel and O. Ishai, *Engineering Mechanics of Composite Materials*, 2nd ed. 2006.
- [14] S. K. Mazumdar, *Composites manufacturing. Materials, product, and process engineering*, 1st ed. Boca Raton, 2002.
- [15] G. Megali and C. Gamba, "MATERIALI DA COSTRUZIONE AVANZATI : TECNICHE DI VALUTAZIONE DELL ' INTEGRITÀ," 2013.
- [16] K. Sawallisch, *Compounding of sheet molding compound*, vol. 23, no. 1. 1984.
- [17] D. V. Rosato and D. V. Rosatot, "Reinforced Plastics Handbook Third edition," p. 1113, 2004.
- [18] C. a Harper and E. M. Petrie, *Injection molding*. 2003.
- [19] R. M. Jones, *Mechanism of composite materials*. United States of America: Taylor & Francis Group, LLC, 1999.
- [20] P. K. Mallick, *Sheet Molding Compounds, Composite Materials Technology*. Munich: Hanser Publishers, 1990.
- [21] M. Marchietti and D. Cutulo, *Tecnologie dei materiali compositi*, Seconda. ESA, 1991.
- [22] A. Oberlin, "Carbon," vol. 22, no. 6, 1984.
- [23] Airbus GMF, "Global Market Forecast 2015," no. November 2014, p. 27, 2015.

- [24] A. Lefeuvre, S. Garnier, L. Jacquemin, B. Pillain, and G. Sonnemann, “Anticipating in-use stocks of carbon fiber reinforced polymers and related waste flows generated by the commercial aeronautical sector until 2050,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 125, no. June, pp. 264–272, 2017.
- [25] Harris, “Opportunities for next generation aircraft enabled by revolutionary materials,” in *AIAA SDM Conference*, 2011.
- [26] C. Soutis, “Fibre reinforced composites in aircraft construction,” *Prog. Aerosp. Sci.*, vol. 41, no. 2, pp. 143–151, 2005.
- [27] A. Knoell and G. Krumweide, “in Proc. 2nd Int. Conf. on Composite Material,” TMS-AIME, 1978, pp. 1377–1391.
- [28] and M. A. T. Fujisaki, S. Kokusho, K. Kobayashi, S. Hayashi, C. Ito, “Rep. Res. Lab. Eng. Mater,” *Tokyo Inst. Technol.*, 1990.
- [29] T. Uomoto and H. Hodhod, “Seisan Kenkyu,” vol. 43, pp. 161–164, 1991.
- [30] Y. Suda, “U.S. Patent,” 4, 1990.
- [31] K. Yu, Q. Shi, M. L. Dunn, T. Wang, and H. J. Qi, “Carbon Fiber Reinforced Thermoset Composite with Near 100% Recyclability,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 33, pp. 6098–6106, 2016.
- [32] European Commission, “Direttiva 2008/98/CE,” pp. 3–30, 2008.
- [33] S. J. Pickering, “Recycling Technologies For Thermoset Composite Materials,” *Adv. Polym. Compos. Struct. Appl. Constr. ACIC 2004*, vol. 37, pp. 392–399, 2004.
- [34] R. Witik, R. Teuscher, V. Michaud, C. Ludwig, and J. E. Månson, “Composites : Part A Carbon fibre reinforced composite waste : An environmental assessment of recycling , energy recovery and landfilling,” *Compos. Part A, Appl. Sci. Manuf.*, vol. 49, pp. 89–99, 2013.
- [35] C. Ludwig, S. Hellweg, and S. Stuki, *Municipal solid waste management: strategies and technologies for sustainable solutions*. Springer, 2003.
- [36] S. R. Naqvi, H. M. Prabhakara, E. A. Bramer, W. Dierkes, R. Akkerman, and G. Brem, “A critical review on recycling of end-of-life carbon fibre/glass fibre reinforced composites waste using pyrolysis towards a circular economy,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 136, no. November 2017, pp. 118–129, 2018.
- [37] S. Pimenta and S. T. Pinho, “Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook,” *Waste Manag.*, vol. 31, no. 2, pp. 378–392, 2011.
- [38] A. Conroy, S. Halliwell, and T. Reynolds, “Composite recycling in the construction

- industry,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, no. 8, pp. 1216–1222, 2006.
- [39] H. Rodin, M. Rangelov, S. Nassiri, and K. Englund, “Enhancing Mechanical Properties of Pervious Concrete Using Carbon Fiber Composite Reinforcement,” *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 30, no. 3, 2018.
- [40] L. Giorgini *et al.*, “Efficient recovery of non-shredded tires via pyrolysis in an innovative pilot plant,” *Environ. Eng. Manag. J.*, vol. 14, no. 7, pp. 1611–1622, 2015.
- [41] Y. Liu, L. Meng, Y. Huang, and J. Du, “Recycling of carbon/epoxy composites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 94, no. 5, pp. 1912–1916, 2004.
- [42] C. Leonardi, “TESI DOTTORATO DI RICERCA,” pp. 1–66, 2015.
- [43] “Reinforced Plastics,” vol. 58, no. 5, pp. 32–34, 36–38, 2014.
- [44] “www.cfk-recycling.com.” .
- [45] “www.elgcf.com.” .
- [46] “www.mitrcf.com.” .
- [47] L. O. Meyer, K. Schulte, and E. Grove-Nielsen, “CFRP-recycling following a pyrolysis route: Process optimization and potentials,” *J. Compos. Mater.*, vol. 43, no. 9, pp. 1121–1132, 2009.
- [48] G. Jiang, S. J. Pickering, G. S. Walker, K. H. Wong, and C. D. Rudd, “Surface characterisation of carbon fibre recycled using fluidised bed,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 9, pp. 2588–2593, 2008.
- [49] L. Giorgini *et al.*, “Recovery of carbon fibers from cured and uncured CFRC wastes and their use as feedstock for a new composite production,” *Polym. Compos.*, vol. 36, no. 6, pp. 1084–1095, 2015.
- [50] G. Oliveux, L. O. Dandy, and G. A. Leeke, “Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 72, pp. 61–99, 2015.
- [51] K. Wong, C. Rudd, S. Pickering, and X. L. Liu, “Composites recycling solutions for the aviation industry,” *Sci. China Technol. Sci.*, vol. 60, no. 9, pp. 1291–1300, 2017.
- [52] Y. Liu, M. Farnsworth, and A. Tiwari, “A review of optimisation techniques used in the composite recycling area: State-of-the-art and steps towards a research agenda,” *J. Clean. Prod.*, vol. 140, pp. 1775–1781, 2017.
- [53] L. Mazzocchetti, T. Benelli, E. D’Angelo, C. Leonardi, G. Zattini, and L. Giorgini, “Validation of carbon fibers recycling by pyro-gasification: The influence of oxidation conditions to obtain clean fibers and promote fiber/matrix adhesion in epoxy composites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 112, no. July, pp. 504–514, 2018.

- [54] G. Zattini, C. Leonardi, L. Mazzocchetti, and M. Cavazzoni, “Pyrolysis of low-density polyethylene in an innovative batch pilot plant : influence of the temperature on product distribution and gas composition.”
- [55] L. Giorgini *et al.*, “Pyrolysis as a way to close a CFRC life cycle: Carbon fibers recovery and their use as feedstock for a new composite production,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1599, pp. 354–357, 2014.
- [56] N. Melanitis, P. L. Tetlow, and C. Galiotis, “Characterization of PAN-based carbon fibres with laser Raman spectroscopy,” *J. Mater. Sci.*, vol. 31, no. 4, pp. 851–860, 1996.
- [57] P. Lespade, R. Al-Jishi, and M. S. Dresselhaus, “Model for Raman scattering from incompletely graphitized carbons,” *Carbon N. Y.*, vol. 20, no. 5, pp. 427–431, 1982.
- [58] A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascón, “Raman microprobe studies on carbon materials,” *Carbon N. Y.*, vol. 32, no. 8, pp. 1523–1532, 1994.
- [59] G. Saini and E. Mentasti, “Fondamenti di chimica analitica.” p. 480, 2000.
- [60] D. A. Skoog and J. J. Leary, “Chimica analitica strumentale.” p. 1146, 2009.
- [61] A. A. and V. U., *Microscopia Elettronica a Scansione e Microanalisi – Parte II*. Bologn a, 1980.
- [62] “CHIMICA ANALITICA STRUMENTALE VOLUME 1 - Skoog Leary.pdf” .