

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 fibre di carbonio mediante pirogassificazione per
la realizzazione di materiali di seconda generazione verso un
modello di economia circolare

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Eleonora Mauri

RELATORE

Chiar.mo Prof. Loris Giorgini

CORRELATORE

Dott.ssa Laura Mazzocchetti

Dott. Emanuele Maccaferri

Dott. Gianluca Brancolini

Indice

| | | |
|-----------|---|----|
| 1. | INTRODUZIONE | 3 |
| 1.1. | Materiali compositi, caratteristiche generali | 3 |
| 1.2. | Polimeri rinforzati con fibre di carbonio (CFRPs) | 7 |
| | Matrici polimeriche | 9 |
| | Fibre di Carbonio | 13 |
| | Materie Prime e processi produttivi | 15 |
| | Confronto tra le fibre prodotte dai diversi precursori | 26 |
| 1.3. | Mercato attuale dei materiali compositi e importanza dei processi di riciclo ... | 28 |
| 1.4. | I principali metodi di riciclo delle fibre di carbonio | 31 |
| | Riciclo meccanico | 32 |
| | Riciclo termico | 32 |
| | Riciclo chimico | 34 |
| | Ulteriori metodi di riciclo | 35 |
| 1.5. | Proprietà delle fibre di carbonio riciclate | 36 |
| 1.6. | Situazione di mercato delle fibre di carbonio riciclate | 37 |
| 1.7. | Analisi LCA (Life Cycle Assessment) | 37 |
| | Metodologia LCA | 39 |
| 1.8. | Situazione commerciale del riciclo dei CFRP e fibre di carbonio riciclate | 54 |
| 1.9. | Applicazioni e utilizzi delle fibre di carbonio riciclate | 55 |
| 2.0. | Principali aziende protagoniste nel mercato delle fibre di carbonio riciclate classificate in base alla produzione interna | 61 |
| | Principali prodotti e progetti sul mercato | 65 |
| 2. | SCOPO | 71 |
| 3. | RISULTATI E DISCUSSIONE | 74 |
| 3.1. | Caratterizzazione prepreg | 74 |
| | 3.1.1 Analisi ATR | 74 |
| | 3.1.2 Analisi termogravimetrica (TGA) | 76 |
| | 3.1.3 Trattamento in muffola (replica dell'analisi TGA) | 76 |
| 3.2. | Simulazione del processo di pirogassificazione. | 77 |
| 3.3. | Analisi SEM-EDS | 82 |
| 3.5. | Prove di trazione su singola fibra | 85 |
| 3.6. | Sizing | 91 |
| 3.7. | Produzione e caratterizzazione di provini Re-CCFRPs | 93 |
| | 3.7.1 Densità apparente | 96 |
| | 3.7.2 Caratterizzazione termica dei compositi di seconda generazione | 97 |

| | | |
|-----------|---|-----|
| | 3.7.3 Caratterizzazione meccanica dei compositi di seconda generazione | 102 |
| | 3.7.4 Analisi superfici di frattura dei materiali compositi di seconda generazione | 109 |
| 4. | CONCLUSIONI | 112 |
| 5. | PARTE SPERIMENTALE | 114 |
| 5.1 | Reagenti e materiali | 114 |
| 5.2 | Strumenti e metodi | 115 |
| 5.2.1 | Caratterizzazione del campione di prepreg. | 115 |
| 5.2 | Caratterizzazione delle fibre ottenute dal processo di riciclo | 116 |
| 5.2.3 | Trattamento di sizing sulle fibre riciclate. | 117 |
| 5.2.4 | Realizzazione compositi in fibra di carbonio riciclata. | 117 |
| 5.2.5 | Caratterizzazione dei compositi in fibra riciclata. | 119 |
| 6. | BIBLIOGRAFIA | 120 |

1. INTRODUZIONE

1.1. Materiali compositi, caratteristiche generali

Un materiale composito è un materiale realizzato combinando due o più componenti con il risultato di conferire al materiale finale proprietà fisiche e chimiche migliori rispetto a quelle dei singoli componenti considerati singolarmente, essi si distinguono per performance senza precedenti, che possono, oltretutto essere modificate facilmente per soddisfare i requisiti di una particolare applicazione.

Pertanto, essi offrono diversi vantaggi rispetto ai materiali ingegneristici tradizionali, quali bassa densità, elevata rigidità specifica e resistenza, elevata resistenza alla corrosione e alla fatica, buona stabilità dimensionale (2) e trovano applicazione in una grande varietà di campi (3). La combinazione tra le buone caratteristiche e la flessibilità di applicazione dei materiali compositi ha portato alla nascita di una nuova classe di materiali. Di seguito è riportato un confronto illustrativo tra alcune proprietà dell'alluminio e dell'acciaio e quelle dei materiali compositi (Figura 1).

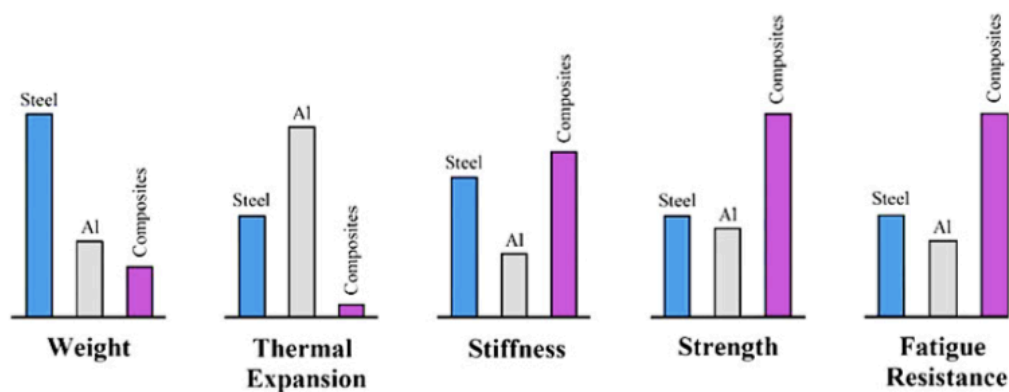


Figura 1-Confronto tra materiali monolitici convenzionali e materiali compositi(4)

I materiali compositi non sono stati inventati dall'uomo, la natura, infatti, è ricca di esempi che riportano al concetto di composito. Il legno ad esempio è un composito fibroso composto da fibre di cellulosa all'interno di una matrice di lignina. Le fibre di cellulosa hanno un'elevata resistenza alla trazione ma sono molto flessibili (cioè hanno una bassa rigidità), mentre la matrice di lignina unisce le fibre e fornisce la rigidità necessaria. L'osso è un altro esempio di materiale composito naturale, costituito da un materiale duro ma fragile, l'idrossiapatite, unito a un materiale morbido e flessibile, il collagene (4).

L'uomo produce materiali compositi da molte migliaia di anni ma il loro utilizzo su larga scala è iniziato durante la Seconda Guerra Mondiale (fine degli anni '40 e inizio degli anni '50) grazie alle applicazioni militari, marine ed aerospaziali. La crescente domanda di materiali più performanti ma allo stesso tempo più leggeri, in campi molto diversi tra loro come appunto il campo aerospaziale, automobilistico, nautico, di articoli sportivi, energetico, infrastrutturale ecc, ha naturalmente portato ad una espansione del settore di produzione dei suddetti materiali per soddisfare le esigenze dell'utente.

La combinazione di due o più materiali non sempre permette di ottenere un materiale composito, alcuni esempi sono le leghe metalliche, i copolimeri, i minerali e tutte le sostanze che non sono pure; altrimenti, la maggior parte dei materiali disponibili sul mercato potrebbe essere considerata un composito. La differenza tra i materiali compositi e i materiali usuali è che in un materiale composito, ogni suo componente mantiene le proprie proprietà chimiche, fisiche e meccaniche distintamente: i due materiali distinti, solitamente appartenenti a categorie di materiali diversi (ad esempio metalli, polimeri e ceramici), possono sempre essere identificati e separati l'uno dall'altro; il risultato è un materiale eterogeneo costituito da fasi distinte e combinate in diverse proporzioni, caratterizzato da proprietà chimico-fisiche completamente differenti rispetto alle componenti separate. Per questi motivi, in un composito è possibile distinguere la **matrice**, il **rinforzo** e l'**interfaccia** che separa il rinforzo dalla matrice.

La matrice è la fase continua che fornisce rigidità e forma al manufatto influenzando le diverse funzioni nella struttura del composito, la maggior parte delle quali sono fondamentali per il funzionamento del materiale in fase di utilizzo. La matrice tiene insieme la fase di rinforzo e trasferisce il carico applicato al suo esterno, fornendole allo stesso tempo protezione contro gli attacchi chimici, i danni meccanici (usura) e i fattori ambientali.

Il rinforzo è invece la frazione interna e discontinua del materiale; si presenta tipicamente sotto forma di fibre lunghe, fibre corte, particelle o nanomateriali come le nanofibre, o nanoparticelle. È caratterizzato da proprietà molto superiori a quelle della matrice. Il rinforzo sostiene il carico (in un composito strutturale, dal 70 al 90% del carico è sostenuto dal rinforzo), fornisce rigidità, resistenza, stabilità termica, e altre proprietà strutturali.

L'interfaccia infine consiste nella superficie di legame tra il rinforzo e la matrice. Le interazioni all'interfaccia sono fondamentali per il conferimento delle proprietà fisiche e meccaniche complessive del composito e gioca un ruolo chiave nel mantenimento delle stesse. Infatti, una buona adesione della matrice al rinforzo è un requisito fondamentale per avere un effetto sinergico tra matrice e rinforzo. Quando l'adesione non è sufficiente, essa può essere

incrementata tramite l'utilizzo di un terzo componente, definito compatibilizzante e/o promotore, o da trattamenti fisici, chimici e meccanici che rendono la superficie del rinforzo più compatibile con la matrice:

- *Chimico*: le specie chimiche presenti sulla superficie delle fibre reagiscono con quelle presenti sulla superficie della matrice.
- *Meccanico*: si crea sulla superficie un'opportuna rugosità così da impedire lo scorrimento fibra-matrice.
- *Fisico*: è il risultato di interazioni elettrostatiche di Van der Waals che, pur essendo interazioni deboli, sono sufficienti a garantire un'ottima adesione.

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. Altre sostanze sono talvolta utilizzate per migliorare alcune proprietà specifiche; ad esempio i materiali compositi possono anche contenere cariche, additivi, materiali di base o finiture superficiali progettati per migliorare il processo di fabbricazione, l'aspetto e le prestazioni del prodotto finale.

Ci sono diversi tipi di materiali compositi utilizzati al giorno d'oggi, i più comuni sono realizzati con fibre tenute insieme in una matrice. I compositi sono solitamente classificati in base al tipo di materiale utilizzato per la matrice. Le tre categorie principali di compositi sono quelli a matrice metallica (MMC), a matrice ceramica (CMC) e a matrice polimerica (PMC). In questo momento, i PMC sono di gran lunga il tipo di materiali compositi più utilizzati, i materiali a matrice non polimerica occupano solo il 20% circa, dell'intero mercato globale dei compositi. Ciò è dovuto principalmente al fatto che queste combinazioni di materiali sono spesso applicate a singole applicazioni di nicchia (ad es. nel settore sportivo) e per soluzioni così particolari per cui il costo è particolarmente alto.

L'uso dei PMC, invece, non è più limitato ad applicazioni di nicchia: grazie alla loro flessibilità di applicazione, essi sono utilizzati in quasi tutti i settori industriali come l'aerospaziale, l'architettura, l'automobile, i trasporti, l'energia, le infrastrutture, il navale, il militare, e anche lo sport e il tempo libero. Inoltre, lo sviluppo di nuovi processi di produzione di compositi, come lo stampaggio a compressione (SMC) o lo stampaggio a trasferimento di resina (RTM), hanno reso possibile grandi produzioni di prodotti e un calo del loro prezzo finale.

Le matrici polimeriche sono in genere viscoelastiche relativamente deboli, poco rigide, soprattutto se paragonate ai metalli e alle ceramiche. La resistenza e la rigidità delle PMC

derivano principalmente dal rinforzo: infatti, le PMC sono prodotte quasi esclusivamente con materiali di rinforzo fibrosi, principalmente fibre di vetro, carbonio e aramidiche (Kevlar). Altre fibre ad alte prestazioni come il boro, il carburo di silicio, il basalto e le fibre di allumina sono relativamente nuove e sono diventate commerciali solo negli ultimi anni.

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 (1). In Figura 2 vengono mostrate le curve sforzo/deformazione per alcune tipologie di rinforzo fibrosi.

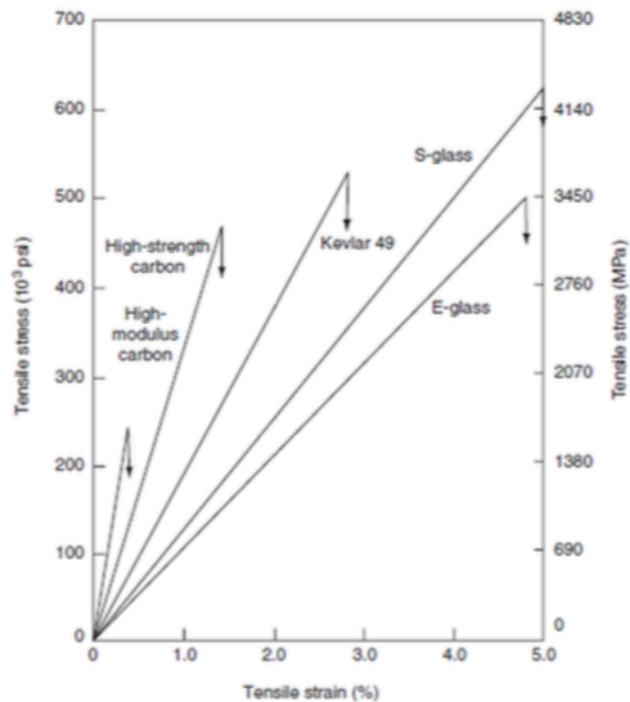


Figura 2- Curve sforzo/deformazione per alcune tipologie di rinforzi fibrosi

Molti materiali polimerici rinforzati con materiali fibrosi offrono una combinazione di resistenza meccanica e modulo elastico che sono paragonabili a diversi materiali metallici tradizionali. Grazie alla loro bassa densità, i rapporti modulo/peso di questi materiali compositi sono nettamente superiori a quelli dei materiali metallici (Tabella 1).

| Material | Density (ρ) (g/cc) | Tensile Modulus (E) (GPa) | Tensile Strength (σ) (GPa) | Specific Modulus (E/ ρ) | Specific Strength (σ/ρ) | Max. Service Temp. (°C) |
|----------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|--|-------------------------------------|---|----------------------------------|
| Metals | | | | | | |
| Cast iron, grade 20 | 7.0 | 100 | 0.14 | 14.3 | 0.02 | 230-300 |
| Steel, AISI 1045 hot rolled | 7.8 | 205 | 0.57 | 26.3 | 0.073 | 500-650 |
| Aluminum 2024-T4 | 2.7 | 73 | 0.45 | 27.0 | 0.17 | 150-250 |
| Aluminum 6061-T6 | 2.7 | 69 | 0.27 | 25.5 | 0.10 | 150-250 |
| Plastics | | | | | | |
| Nylon 6/6 | 1.15 | 2.9 | 0.082 | 2.52 | 0.071 | 75-100 |
| Polypropylene | 0.9 | 1.4 | 0.033 | 1.55 | 0.037 | 50-80 |
| Epoxy | 1.25 | 3.5 | 0.069 | 2.8 | 0.055 | 80-215 |
| Phenolic | 1.35 | 3.0 | 0.006 | 2.22 | 0.004 | 70-120 |
| Ceramics | | | | | | |
| Alumina | 3.8 | 350 | 0.17 | 92.1 | 0.045 | 1425-1540 |
| MgO | 3.6 | 205 | 0.06 | 56.9 | 0.017 | 900-1000 |
| Short fiber composites | | | | | | |
| Glass-filled epoxy (35%) | 1.90 | 25 | 0.30 | 8.26 | 0.16 | 80-200 |
| Glass-filled polyester (35%) | 2.00 | 15.7 | 0.13 | 7.25 | 0.065 | 80-125 |
| Glass-filled nylon (35%) | 1.62 | 14.5 | 0.20 | 8.95 | 0.12 | 75-110 |
| Glass-filled nylon (60%) | 1.95 | 21.8 | 0.29 | 11.18 | 0.149 | 75-110 |
| Unidirectional composites | | | | | | |
| S-glass/epoxy (45%) | 1.81 | 39.5 | 0.87 | 21.8 | 0.48 | 80-215 |
| Carbon/epoxy (61%) | 1.59 | 142 | 1.73 | 89.3 | 1.08 | 80-215 |
| Kevlar/epoxy (53%) | 1.35 | 63.6 | 1.1 | 47.1 | 0.81 | 80-215 |

Tabella 1- Proprietà tipiche di alcuni materiali compositi polimerici e convenzionali (1)

Per queste ragioni, i materiali compositi rinforzati con fibre di carbonio sono una delle principali classi di materiali strutturali e non utilizzati spesso come sostituti dei metalli in diverse applicazioni critiche dal punto di vista del peso e dove non è richiesta un'elevata temperatura di servizio.

I polimeri rinforzati con fibre di vetro (GRP) rappresentano la classe più grande di PMC e continuano a dominare il mercato dei compositi, rappresentando circa il 95 % del suo volume totale. Tuttavia, i polimeri rinforzati con fibre di carbonio (CFRP) sono i più importanti materiali compositi strutturali e attualmente rappresentano la porzione più rilevante dell'intero mercato dei compositi (4) (5). La maggior parte dei dati presentati in questo lavoro riguarderà i PMC e, in particolare, i CFRP.

1.2. Polimeri rinforzati con fibre di carbonio (CFRPs)

I CFRP sono costituiti da una matrice polimerica rinforzata con fibre di carbonio sintetiche. Come discusso in precedenza, la matrice protegge le fibre dai danni ambientali ed esterni, trasferisce il carico esterno tra le fibre e dà la forma al composito finale. Le fibre, a loro volta, forniscono resistenza a rottura e rigidità alla matrice. Uno schema illustrativo dei componenti di un CFRP, e alcuni esempi commerciali, sono mostrati in Figura 3.

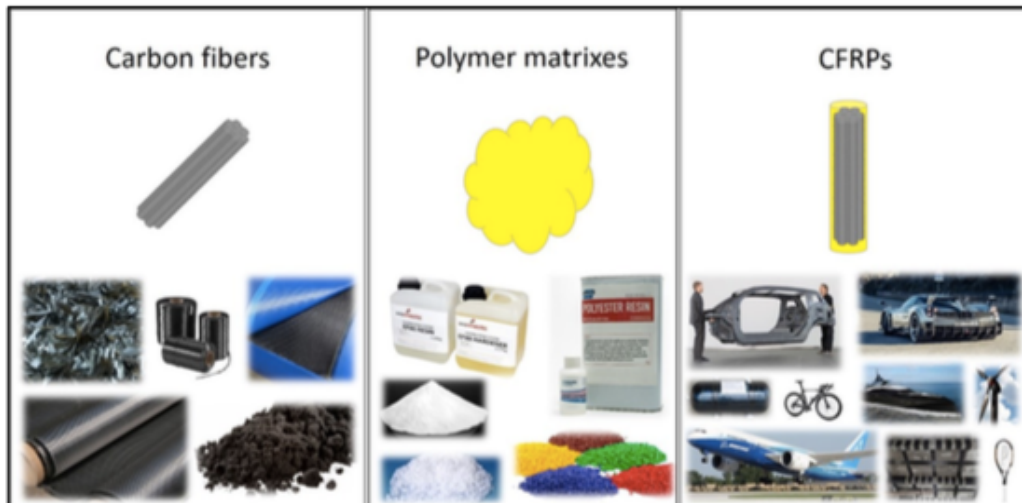


Figura 3- Rappresentazione schematica dei componenti CFRP e dei materiali che li contengono

Di seguito sono elencati i vantaggi e gli svantaggi più importanti dell'utilizzo dei CFRP, la maggior parte di essi deriva sia dalle fibre di carbonio che dalle proprietà delle matrici polimeriche.

Vantaggi:

- Bassa densità (1,5-1,8 Kg/m³), 70% più leggero dell'acciaio e 40% più leggero dell'alluminio
- Basso coefficiente di espansione termica (CTE)
- Elevata resistenza
- Moduli ad alta elasticità
- Elevata resistenza alla corrosione
- Elevata flessibilità di progettazione

Svantaggi:

- Alto costo di produzione
- Elevata produzione di scarti
- Costi di smaltimento in discarica
- Problemi di smaltimento dei rifiuti e degli scarti
- Riciclo problematico dei materiali a fine vita
- Effetti di invecchiamento
- Proprietà scadenti a temperature superiori a 100-200 °C

- Infiammabilità
- Eccellenti proprietà di isolamento termico e lenta combustione

Matrici polimeriche

La scelta della tipologia di matrice per i CFRPs dipende dai requisiti chimici, termici, meccanici, elettrici, di infiammabilità e ambientali che il materiale finale necessita, considerando anche il costo di produzione. La matrice determina la temperatura di servizio del composito finale e i parametri del processo di produzione (2). I polimeri sono strutturalmente molto più complessi dei metalli o delle ceramiche, ma sono abbastanza economici e possono essere facilmente lavorati. Al contrario, hanno una resistenza ed un modulo più bassi e limiti di temperatura di utilizzo più bassi. Infatti, uno dei problemi chiave nella selezione delle matrici polimeriche è la massima temperatura di servizio: le proprietà elastiche e di resistenza dei polimeri, diminuiscono rapidamente con l'aumentare della temperatura. In particolare, i polimeri subiscono perdite significative sia di resistenza che di rigidità al di sopra della loro temperatura di transizione vetrosa (T_g); ad esempio i loro moduli elastici si riducono di ben cinque ordini di grandezza. Quindi, per i compositi ad alte prestazioni, la T_g della matrice polimerica deve essere superiore alla temperatura massima di utilizzo del composito. Inoltre, i polimeri sono materiali viscoelastici, ciò significa per esempio che, quando viene applicato un carico costante, istantaneamente si ha una deformazione elastica: rimuovendo il carico si perde la deformazione; successivamente, superato il punto di snervamento, col passare del tempo, la deformazione cresce continuamente fino al raggiungimento di un valore limite. Esistono due classi principali di polimeri utilizzati come matrice nei CFRP: le matrici termoindurenti e quelle termoplastiche.

- *Le matrici termoplastiche:*

rammolliscono a caldo, e possono essere fuse, rimodellate o performati tutte le volte che lo si desidera. Di solito sono solidi a temperatura ambiente e possono essere suddivisi in due classi principali: amorfi e semicristallini. Con l'aumento della temperatura, sia i termoplastici amorfi che quelli semicristallini raggiungono stati liquidi altamente viscosi al di sopra della loro T_g o del loro punto di fusione (T_m). I termoplastici hanno un'elevata resistenza all'urto, un'elevata deformazione finale e richiedono brevi tempi di produzione; possono anche essere riparati tramite termosaldatura. Possono essere prodotti in varie forme (polvere, pellet, grani, ecc.) e conservati per lunghi periodi. Polietilene a bassa e alta densità (LD/HDPE), polistirolo (PS), poliammidi (PA6, PA66), policarbonato (PC), polietilene

tereftalato (PET), polimetilmetacrilato (PMMA), acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS), polieteresulfone (PES), polietereimmide (PEI) e polietereeterchetone (PEEK) sono alcuni esempi di matrici termoplastiche più comunemente utilizzati. A causa della loro elevata viscosità allo stato fuso o in soluzione, l'incorporazione di fibre continue in una matrice termoplastica è molto difficile; sono più comunemente usati per la realizzazione di compositi rinforzati con fibre corte e ottenuti tramite injection-molding.

- *Le matrici termoindurenti:*

una volta formate e messe in opera non possono essere rifuse o riformate; si decompongono tramite riscaldamento producendo carbone e infine bruciano a temperature molto elevate. Le molecole sono chimicamente unite tra loro da legami incrociati, formando una struttura a rete rigida e tridimensionale, la reticolazione rende difficile lo scorrimento delle catene, rendendo il polimero resistente e rigido. Maggiore è il numero di reticolazioni, maggiore sarà la rigidità del materiale, la stabilità termica e la resistenza ai solventi e agli ambienti corrosivi. I materiali di partenza utilizzati nella polimerizzazione di una matrice termoindurente sono di solito prodotti chimici liquidi a basso peso molecolare con viscosità molto bassa, costituiti da monomeri o prepolimeri spesso chiamati resine; vengono aggiunti anche agenti reticolanti multifunzionali, commercialmente noti come agenti indurenti. Il processo di polimerizzazione che si verifica durante la reticolazione è chiamato anche processo di indurimento o cura. Le resine più comunemente utilizzate nei compositi termoindurenti sono quelle epossidiche, poliestere, vinilestere, fenoliche, esteri cianati, bismaleimmidi e poliimmidi. Poiché la viscosità del polimero, al momento dell'impregnazione delle fibre è molto bassa, le resine termoindurenti forniscono una facile lavorabilità e una migliore impregnazione delle fibre senza la necessità di lavorare ad alta temperatura o pressione. I termoindurenti offrono una maggiore stabilità termica e dimensionale, un minor rilassamento da scorrimento e da stress, una migliore rigidità, un'eccellente adesione ad un'ampia varietà di rinforzi e una maggiore resistenza elettrica, chimica e ai solventi rispetto ai termoplastici. Tuttavia, i polimeri termoindurenti presentano alcuni svantaggi: a temperatura ambiente i componenti che verranno poi polimerizzati possono essere conservati per poco tempo prima della reazione, richiedono lunghi tempi di fabbricazione nello stampo e presentano bassa deformazione a rottura. Infine, una volta avvenuta la polimerizzazione, le loro parti non possono essere rimodellate e qualsiasi scarto o materiale a fine vita non può essere riciclato direttamente. (5).

Resine epossidiche.

Tra le matrici termoindurenti, le resine maggiormente utilizzate nei CFRP sono quelle epossidiche. Una resina epossidica è costituita da polimeri a basso peso molecolare o da molecole che contengono due o più gruppi epossidici nella sua struttura chimica. Un gruppo epossidico (un anello a tre membri di due atomi di carbonio e un atomo di ossigeno), può reagire con composti organici nucleofili contenenti gruppi amminici o acidi. L'anello epossidico ha una reattività anomala quando viene confrontato con altri eteri ciclici: gli angoli di legame altamente tensionati e la polarizzazione dei legami C-C e C-O, infatti, rendono l'anello epossidico molto reattivo all'attacco dei gruppi elettrone-donatori come riportato in Figura 4 (6).

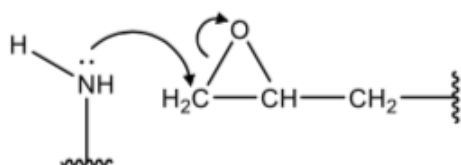


Figura 4- Meccanismo di apertura dell'anello epossidico

I precursori epossidici commerciali sono costituiti da molecole alifatiche, cicloalifatiche o aromatiche; questi sono commercializzati con una vasta gamma di pesi molecolari, che variano da centinaia a decine di migliaia di Dalton, a seconda dell'uso finale della resina. Una delle resine epossidiche più comunemente usata è il diglicidil etere del bisfenolo A (DGEBA) prodotto dalla reazione dell'epicloridrina con il bisfenolo A in ambiente basico (Figura 5).

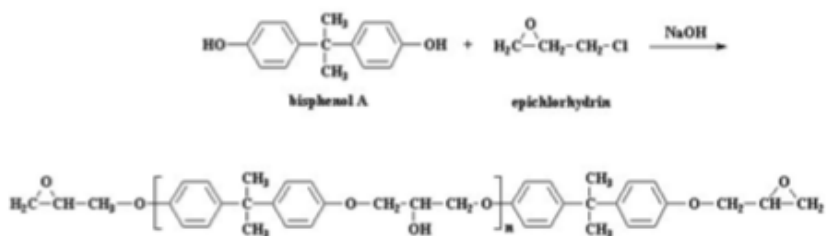


Figura 5- Reazione di formazione del DGEBA

La reazione di polimerizzazione (indurimento) per trasformare i precursori in un materiale solido ad alte prestazioni viene avviata aggiungendo piccole quantità di agenti

indurenti, che permettono alle diverse catene di reticolare l'una con l'altra in una rete 3D e infine formare una resina epossidica solida. I più comuni agenti indurenti sono la diamina secondaria alifatica o aromatica, le anidridi e le diammine terziarie.

Le resine epossidiche sono ampiamente utilizzate per la loro versatilità e per le loro elevate proprietà meccaniche. In aggiunta, hanno un'ottima resistenza alla corrosione, alle sostanze chimiche e ai solventi, sono caratterizzate da un basso restringimento e da un'eccellente adesione ad un'ampia varietà di cariche, fibre e altri substrati e, durante la polimerizzazione, si ha la completa assenza di sostanze volatili. Le resine epossidiche presentano inoltre il vantaggio del loro semplice processo di polimerizzazione che può essere condotto a qualsiasi temperatura tra i 5 e i 180°C, a seconda del tipo di indurente e di accelerante utilizzato. Le velocità di polimerizzazione possono essere controllate attraverso un'adeguata selezione di catalizzatori, ognuno dei quali fornisce anche diverse proprietà al materiale finale. I compositi a base epossidica forniscono buone prestazioni sia a temperature ambiente che a temperature più alte: funzionano bene in un range di temperature compreso tra i 90 e i 180°C. La temperatura di esercizio deve sempre essere inferiore alla temperatura di transizione vetrosa, la quale è alta per le resine epossidiche fragili (fino a 240°C) e bassa per le epossidiche temprate (tra 60 e 185°C) (7). Alcune importanti caratteristiche delle resine epossidiche tipicamente utilizzate come matrici CFRP sono riportate nella Tabella 2 (4).

| Density, ρ (g/cm ³) | Strength, σ (MPa) | Modulus, E (GPa) | Poisson's ratio, ν | CTE, α (10 ⁻⁶ K ⁻¹) | Cure shrinkage (%) | Use Temp. (°C) |
|---|-----------------------------|---------------------|---------------------------|--|--------------------------|----------------------|
| 1.2-1.3 | 50-125 | 2-4 | 0.2-0.33 | 50-100 | 1-5 | 90-180 |

Tabella 2- Tipiche proprietà delle resine epossidiche usate come matrici nei CFRP (3)

Le resine epossidiche sono commercializzate in forma liquida, solida e semisolida e ognuna è compatibile con diversi metodi di lavorazione. Le resine epossidiche liquide sono compatibili con i più comuni processi di produzione di CFRP, come la laminazione a mano, l'avvolgimento di filamenti, la poltrusione, l'RTM e altri processi con varie fibre di rinforzo. Le epossidiche semisolidi si trovano nei prepreg per i processi in autoclave o sottovuoto. Le resine epossidiche solide vengono infine utilizzate per l'incollaggio, principalmente nella preparazione di vernici in polvere. Le resine epossidiche sono più costose delle resine poliestere e di quelle vinil-estere e quindi non vengono utilizzate nei mercati sensibili ai costi, a meno che non siano necessarie prestazioni specifiche.

Fibre di Carbonio

Il primo utilizzo commerciale delle fibre di carbonio risale al 1879 quando Thomas Alva Edison, mediante la carbonizzazione di fibre di cotone e di bambù ottenne le prime fibre di carbonio che adoperò nei suoi primi esperimenti come materiale per le sue lampade elettriche (8). Tali fibre risultavano resistenti alle alte temperature e quindi erano ideali per i primi filamenti incandescenti. L'uso delle fibre di carbonio, tuttavia, fu relativamente breve in tale ambito a causa dell'impiego di materiali metallici come il tungsteno. Nonostante ciò, l'invenzione di Edison permise, un secolo dopo, di produrre fibre di carbonio a partire da materiali sintetici.

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 (9).

Le fibre di carbonio sono dei materiali aventi una struttura filiforme. Hanno tipicamente un diametro compreso tra 5 e 10 μm e sono caratterizzate da un'elevata resistenza e rigidità; le loro straordinarie proprietà includono leggerezza (1,7-2,2 g/cm^3 contro 8,1 g/cm^3 per l'acciaio tradizionale), buona resistenza a fatica, conducibilità elettrica, inerzia chimica e basso coefficiente di espansione termica (1, 2, 7). Siccome questi filamenti, dal diametro molto ridotto, sono estremamente fragili, si preferisce lavorare con fasci aventi un numero diverso di filamenti e di dimensioni.

Dal punto di vista della struttura chimica, esse sono composte da una miscela di carbonio amorfo e, soprattutto, carbonio grafítico (1). 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 che conferiscono un modulo elevatissimo e legami di tipo Van der Waals tra i piani che inducono un modulo nettamente inferiore in questa direzione. Ciò si traduce in proprietà fisiche e meccaniche altamente anisotrope per la fibra di carbonio (4, 10), in quanto 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, alcune 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 6). Se la disposizione è circonferenziale, la fibra si dice che sia ortotropa; se radiale, la fibra è radialmente ortotropa e se casuale, la fibra è trasversalmente isotropa. 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 fibra nella superficie (1), come si può vedere nel dettaglio in Figura 6 d ed e in Figura 7.

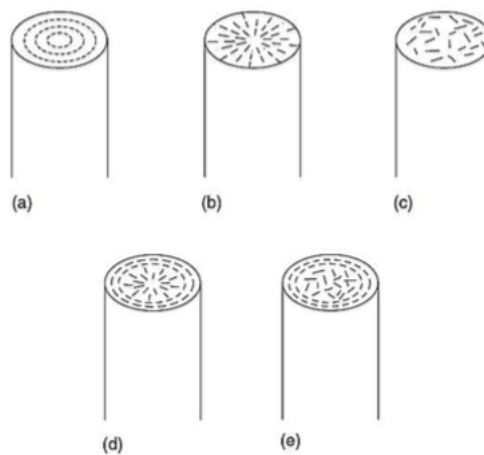


Figura 6-Arrangiamento dei cristalli grafici in una direzione trasversale all'asse della fibra: a) circonferenziale, b) radiale, c) random, d) radiale-circonferenziale ed e) random-circonferenziale. (4)

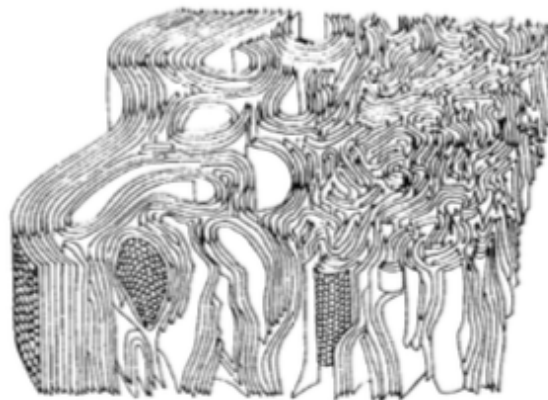


Figura 7- Struttura skin-core (4)

Le fibre di carbonio sono disponibili in molte forme standard continue o discontinue. Il fascio continuo è la forma base della fibra di carbonio dal quale è possibile ottenere fibre tagliate discontinue, tessuti, tessuti multidirezionali, preformati tridimensionali graffiati, incrociati o cuciti (2). Come le altre fibre, le fibre di carbonio hanno una lunghezza molto maggiore del loro diametro. Il rapporto lunghezza/diametro (l/d) è noto come rapporto d'aspetto e può variare

notevolmente. Le fibre continue hanno rapporti d'aspetto lunghi, mentre le fibre discontinue hanno rapporti d'aspetto corti. I compositi a fibre continue hanno normalmente un orientamento preferenziale, mentre le fibre discontinue hanno generalmente un orientamento casuale.

Ci sono decine di diversi tipi di fibre di carbonio con marchio commerciale, e ne vengono continuamente sviluppate di nuove; grazie al fatto che sono caratterizzate da diversi moduli di trazione, (da 20 GPa a 1000 GPa) e di resistenza (da 1000 MPa a 7000 MPa), sono spesso classificate in base a queste due importanti proprietà meccaniche, come riportato nella Figura 8 (7).

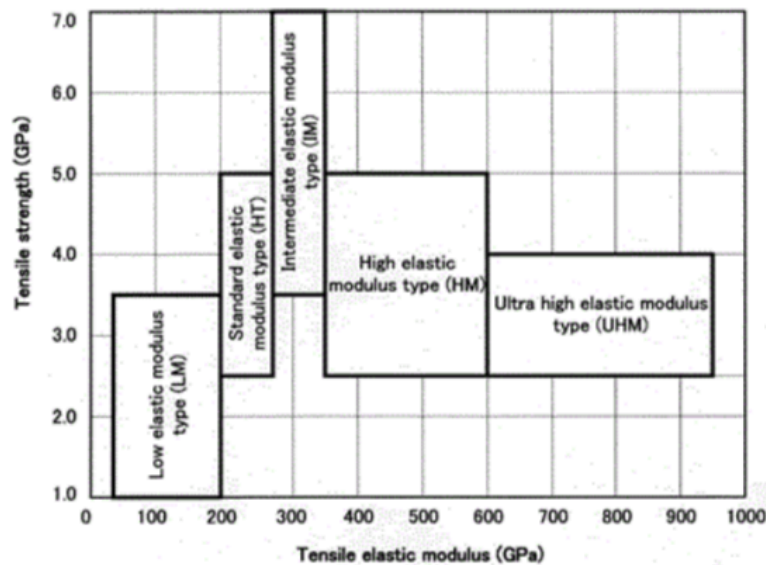


Figura 8- Classificazione delle fibre di carbonio sulla base del loro modulo di trazione e del valore di resistenza(7).

Alcuni limiti delle fibre di carbonio sono la bassa resistenza agli urti (dovuta alla loro elevata rigidità e fragilità), così come la suscettibilità all'attacco chimico in presenza di ossigeno e di altri composti ossidanti a temperature superiori ai 400°C. La corrosione galvanica si verifica se i compositi in fibra di carbonio sono a contatto elettrico con i metalli, grazie alla loro buona resistenza elettrica. Ad influire sul comportamento sia fisico che chimico che meccanico delle fibre è anche il precursore usato come materia prima per la produzione delle stesse (1).

Materie Prime e processi produttivi

Le fibre di carbonio sono prodotte attraverso trattamenti termici ad elevata temperatura condotti su diversi materiali polimerici, definiti 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 soddisfacente (8). I principali materiali di partenza utilizzati come materia prima sono il rayon, la pece (pitch), il poliacrilonitrile (PAN) e negli ultimi anni anche la lignina.

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 (8) 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 (11). 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 (8).

Fibre di carbonio a partire da PAN (8)

La produzione di fibre di carbonio a partire da PAN, invece, si deve ad Hourtz, 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% rispetto al 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 420 GPa. Questo processo è utilizzato tutt'ora e permette di ottenere le fibre con le migliori prestazioni meccaniche.

Fibre di carbonio da pece (pitch)

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 grafite delle fibre di carbonio. Le fibre così realizzate presentavano un modulo di Young superiore ai 600 GPa. (12)

Processi produttivi

Come accennato, le fibre di carbonio vengono prodotte industrialmente mediante pirolisi controllata di apposite catene polimeriche chiamate precursori. Tale trattamento si può descrivere attraverso 4 fasi (9):

- *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 per le fibre ottenute 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 (12). 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 (9). In tale processo il polimero viene disciolto in un opportuno solvente 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 filo uscente da ogni singolo foro della piastra, mentre il solvente è solubile nel liquido coagulante.(13)

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 (1). 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". (Figura 9 a)

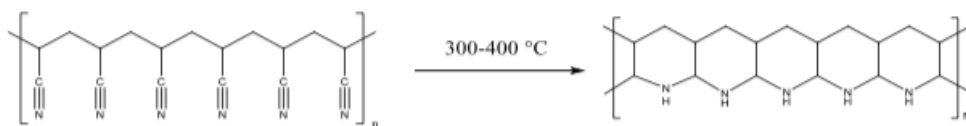


Figura 9-a

- 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. (12) (figura 9b)

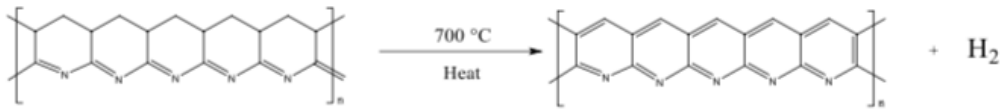


Figura 9-b

- 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). (Figura 9c)

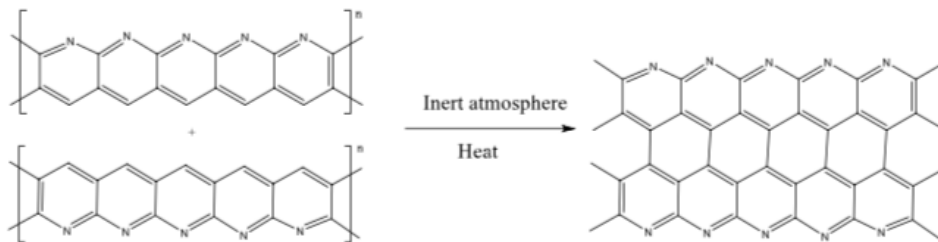


Figura 9-c

- 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 (1). (Figura 9d)

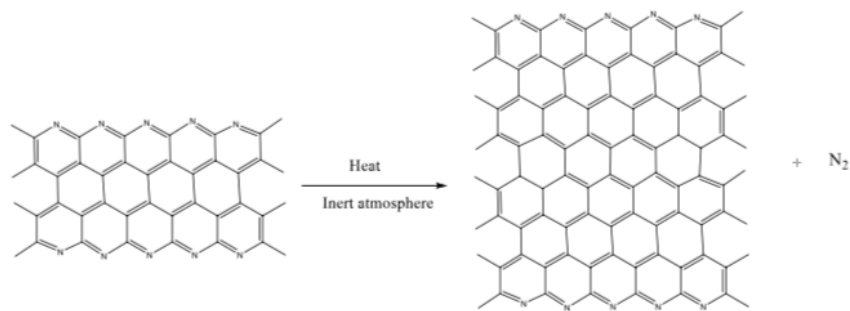


Figura9-d

- 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 (9).

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 (12). 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 (1), come mostra lo schema in Figura 10 riportata di seguito.

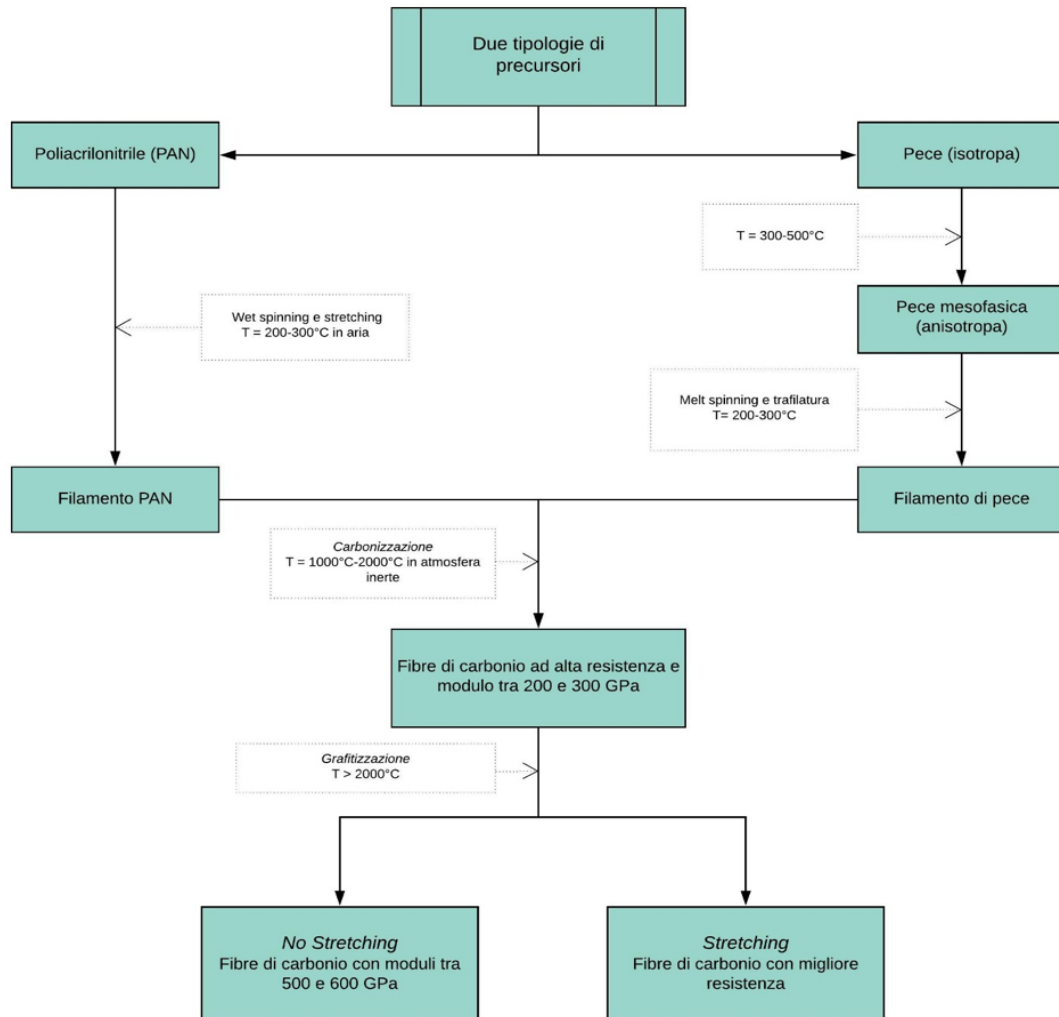


Figura 10- Schema di processo delle fibre di carbonio mediante l'utilizzo di due diversi precursori(1)

L'aumento della temperatura di trattamento finale migliora il grado di orientazione preferenziale all'interno della fibra e quindi il modulo delle fibre a base di pece.

Lignina utilizzata come precursore della fibra di carbonio

Nonostante l'aumento di produzione delle fibre di carbonio il prezzo non si è ridotto in modo significativo. Una motivazione si ritrova nel prezzo ancora elevato del PAN nonostante sia responsabile del 90%-96% della produzione totale mondiale (14-16). La lignina, come

precursore della produzione di fibre di carbonio, potrebbe ridurre il suo costo del 35% o più, oltre a utilizzare un materiale rinnovabile e disponibile su larga scala (17).

Le fibre di carbonio a base di lignina hanno dimostrato di essere promettenti e interessanti tanto che diversi centri di ricerca, università e agenzie governative hanno sviluppato ricerche in questo settore. Lo svantaggio principale è che, la fibra di carbonio a base di lignina non può raggiungere le proprietà meccaniche di alto modulo ottenute dalla fibra di carbonio a base di PAN, applicata in genere all'industria aerospaziale. Tuttavia, questo svantaggio viene superato impiegando la fibra di carbonio a base di lignina nel settore automobilistico e come sostituto della fibra di vetro nei compositi.

In effetti, il campo automobilistico è attualmente il settore di mercato più promettente in cui la lignina può emergere, in quanto richiede materiali a basso modulo (172 GPa) e bassa resistenza alla trazione (1,72 GPa) (18).

Questa soluzione si adatta perfettamente alle future esigenze politiche di riduzione delle emissioni di gas serra, fissate per il 2020 nell'ambito del Protocollo di Kyoto. Il peso del veicolo è un fattore che incide sull'emissione di gas. Tuttavia, per raggiungere l'obiettivo desiderato, è necessaria una riduzione del peso del 50%. I compositi rinforzati con fibra di carbonio possono ridurre il peso dei componenti fino al 60% con la stessa funzionalità automobilistica (19, 20).

Un altro settore di applicazioni con potenziale di crescita per l'utilizzo della fibra di carbonio a base di lignina è quello delle turbine eoliche. Nonostante il mercato non sia sviluppato quanto quello dell'automotiva, il suo utilizzo per la produzione di materiali per l'isolamento termico (ingegneria civile), di elettrodi per batterie (eccellente conducibilità) e di contenitori di stoccaggio per l'idrogeno (fibra ad alto volume di pori) è del tutto fattibile (21).

Caratteristiche chimiche della lignina.

La lignina è il secondo materiale più abbondante in natura, dopo la cellulosa (22). Il 30 % degli atomi di carbonio in natura derivano dalla lignina (23). Negli ultimi anni la sua struttura chimica è stata analizzata e descritta come una catena tridimensionale, complessa, eteropolimerica, amorfa, reticolata e ramificata (24, 25).

Recenti ricerche hanno portato a determinare che nella sua forma naturale (protolignina), la struttura molecolare è prevalentemente lineare composta per la maggior parte da legami intermolecolari eteri β -O-4, in minor quantità sono presenti, anche, dei legami non eteri del tipo C-C principali responsabili della grande resistenza meccanica. Può essere considerata una macromolecola idrofobica e costituita da unità di fenilpropano con gruppi metossilici e idrossilici. Oggi è noto che la biosintesi della protolignina è governata dalla presenza dei

monolignoli (monomeri che vengono polimerizzati per generare lignina) dal trasporto e dalla diffusione dei monomeri alle pareti cellulari e dagli agenti atmosferici (26). Il processo di lignificazione è quindi condotto da particolari enzimi che costruiscono la struttura della protolignina (26). La figura 11 presenta un confronto tra un possibile modello lineare e un modello tridimensionale (modello di Freudenberg) della lignina.

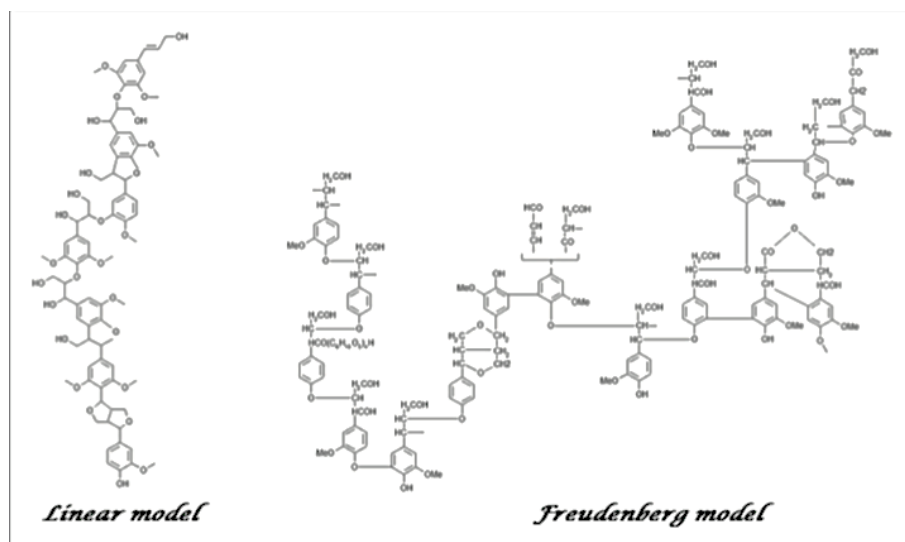


Figura 11- Modello lineare e tridimensionale della lignina (27)

Tra le molte funzioni, la lignina è responsabile del trasporto dei nutrienti, della resistenza meccanica e della rigidità caratteristiche della pianta e, inoltre, della protezione dei tessuti contro i microrganismi e gli agenti atmosferici (28, 29). Pertanto, la lignina svolge una funzione di protezione e modella la sua struttura a seconda della necessità e del biotipo. Questo giustifica la presenza di strutture molecolari distinte della lignina a seconda delle specie o famiglie di piante, a seconda delle parti della pianta considerate (della stessa specie), o a seconda della regione di coltivazione della pianta. In base alla sua struttura, la lignina presenta diverse proprietà fisico-chimiche. La struttura della lignina è caratterizzata da tre subunità ripetute casualmente: p-idrossifenilica (H), guaiacilica (G) e siringilica (S). Questi sono i risultati della reazione di deidrogenazione condotta rispettivamente sugli alcool cumarici, coniferilici e sinapici, rispettivamente (30). La figura 12 presenta la struttura dei materiali lignocellulosici che sono formati da cellulosa, emicellulosa e lignina.

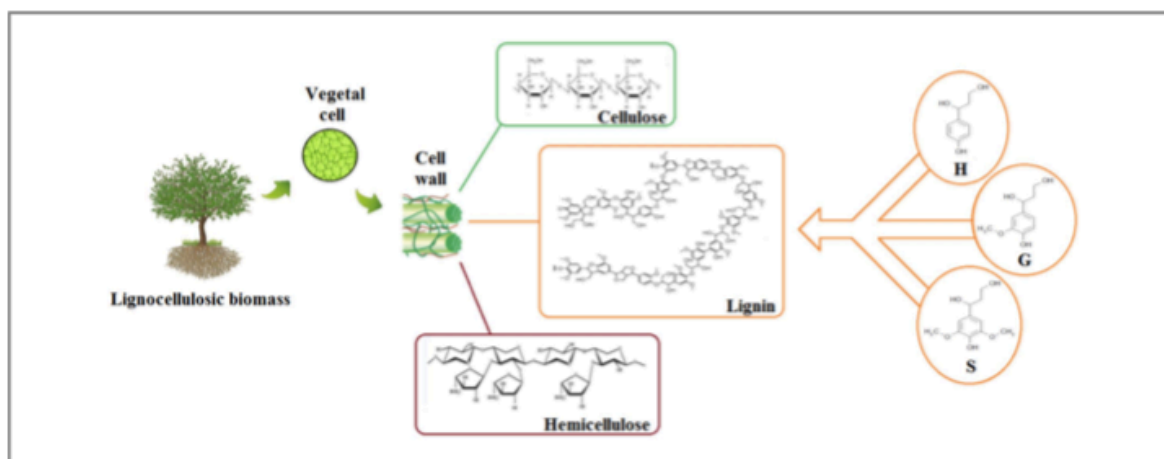


Figura 12- Biomassa lignocellulosica e sue frazioni principali. Nota: H-p-idrossifenile; G-Guaiacilica; S-Siringilica (31)

Metodi di estrazione e la loro influenza

La lignina viene estratta dalle pareti cellulari attraverso un processo chiamato *pulping*. Durante l'estrazione, i legami esterei ed eterei tra le unità fenilpropaniche vengono distrutti e i frammenti di lignina si disperdono in un liscivo nero da cui, tramite essiccazione si ottiene il prodotto commerciale. Sono stati utilizzati diversi metodi di estrazione per isolare la lignina dal vegetale, ma nessuno permette di ottenerla nella sua forma nativa (protolignina) (29). Ciò è dovuto alla diversità con cui ciascun metodo scinde la struttura della lignina nel complesso lignocellulosico (32). A seconda del processo di isolamento, la scissione può avvenire in diversi siti della catena, frammentando la lignina in diversi pesi molecolari (33). Questi frammenti possono ri-polimerizzare durante la fase di reazione, formando legami carbonio-carbonio nelle reazioni di condensazione (25, 34, 35), andando a competere con il processo di scissione. Queste strutture condensate sono più difficili da scindere.

La varietà strutturale della lignina porta a non avere una specifica temperatura di transizione vetrosa, la quale dipende dalla struttura che si è formata in seguito alla procedura di isolamento (36). Una volta recuperata tramite estrazione, la lignina presenta una struttura completamente diversa rispetto alla protolignina, ed è comunemente chiamata lignina tecnica (37, 38). Ciò suggerisce che a seconda della pianta, della parte di pianta da cui avviene l'estrazione, della sua origine, della sua età, del metodo di isolamento e del processo di recupero, la lignina tecnica avrà una struttura unica con proprietà particolari.

Tra tutti i metodi disponibili per estrarre la lignina, quelli più utilizzati sono il processo Kraft, o processo al solfato, (che fornisce una lignina tecnica chiamata tiolignina), il processo al solfito (che fornisce lignina sulfonata) e il processo alla soda (che fornisce la soda-lignina). Sono molto

utilizzati nelle industrie che trattano la cellulosa e della carta, in particolar modo il processo Kraft si distingue per essere il più utilizzato a livello mondiale, permettendo la rimozione dell'85% di tutta la lignina (39). Generalmente, i processi Kraft e i processi al solfito sono eseguiti su materie prime legnose, mentre il processo di soda è più correttamente applicato al materiale fibroso (40). Il processo Kraft, tra gli altri, ha il vantaggio di fornire una maggiore resa di lignina (41). Uno studio ha mostrato che con una resa di produzione del 10% della lignina Kraft, sarebbe possibile produrre da essa circa 16.000 tonnellate di fibra di carbonio, considerando una resa di circa il 45%-50% fornita dal materiale; questo andrebbe a soddisfare la maggior parte della domanda globale di fibre di carbonio per il settore automotive e di costruzione (21). Questa applicazione, oltre ad essere economicamente vantaggiosa è anche ottima al fine di avere un risparmio energetico di 50 volte maggiore rispetto al suo utilizzo per la combustione nelle caldaie (21).

Sia il processo Kraft che quello alla soda cuociono la materia prima vegetale in un mezzo alcalino (chiamato liquore bianco), con la differenza che nel processo Kraft viene si ha un'aggiunta di Na_2S . I prodotti ottenuti nella digestione vegetale sono chiamati rispettivamente Kraft black liquor e soda black liquor, nei quali la lignina viene disciolta (40). Il processo al solfito, a differenza degli altri, cuoce la materia prima vegetale con una miscela di sali di solfito o di bisolfito e acido solforoso (42). In figura 13 viene mostrato il contenuto di 'liquore nero' e un'eventuale sottounità di lignina tecnica derivante da ogni processo di recupero. Si noti che nelle strutture tiolignina e lignosolfonato lo zolfo è legato in modo organico. La tiolignina presenta un'inserzione di zolfo che può raggiungere il 3%, mentre i lignosolfonati possono raggiungere l'8% (39).

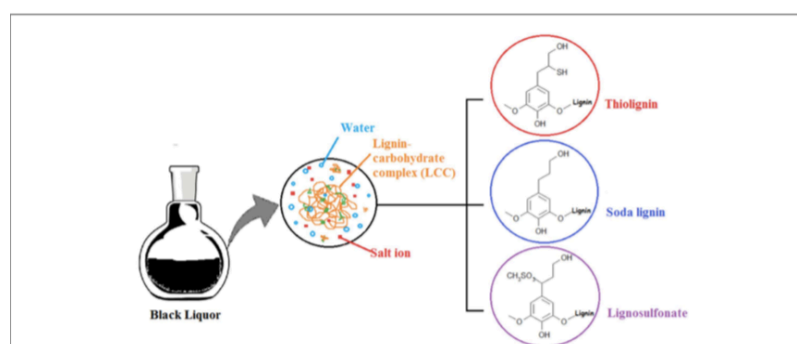


Figura 13. Contenuto di "Black liquor" e rispettive lignine tecniche (31).

Assieme alla lignina tecnica, è possibile trovare alcune impurità in tutti questi processi. I carboidrati sono generalmente presenti e rappresentano dal 2% all'8% della contaminazione, a

seconda del processo di estrazione/recupero (43, 44). L'emicellulosa è il principale carboidrato presente. A causa del suo forte legame covalente con la lignina, è difficile separarli completamente (45, 46). Molto spesso, quando è difficile ottenere una macromolecola pulita, si fa riferimento a queste lignine tecniche come a un complesso lignina-carboidrato (LCC) (47-49). Altri tipi di contaminanti sono composti inorganici presenti sotto forma di Sali, molecole di acqua e amminoacidi (37, 50, 51).

In tutto il mondo, oltre 1,3 miliardi di tonnellate di liquore nero (15-20% del contenuto secco) sono prodotte annualmente (52-54).

Per applicazioni di alto valore, è richiesta una certa purezza, ed è per questo che sono state sviluppate molte tecnologie.

Un altro processo importante è il processo Organosolv. La lignina tecnica fornita da questo metodo è più pura e priva di zolfo (utilizza solventi organici), ed è stata testata in scala pilota in Canada (Lignol Innovations Ltd, che produce lignine HP-L), in Francia (CIMV, che produce Biolignina) e in Germania (Dechema/Fraunhofer) (18, 55).

Il processo Organosolv è stato introdotto per la prima volta in alternativa ai processi Kraft e solfito, con l'obiettivo di evitare emissioni maleodoranti (senza zolfo), di essere rispettoso dell'ambiente, con un sistema di recupero chimico semplice ed efficiente, con la capacità di estrarre soprattutto lignina (bassa perdita di cellulosa ed emicellulosa), di fornire una lignina di alta qualità/purezza (basso contenuto di carboidrati e ceneri), ecc (56). Generalmente, i solventi utilizzati possono essere a bassa ebollizione - facilmente recuperabili per distillazione - (ad esempio acetone, metanolo, etanolo, propanolo) o ad alta ebollizione - utile a bassa pressione - (ad esempio etilenglicole, etanolamina)(24). I solventi possono essere usati tal quali o in un mezzo acquoso e con o senza aggiunta di catalizzatore. Un ulteriore possibile utilizzo della lignina tecniche è la bioraffineria perché produce una polpa cellulosica con una buona digeribilità enzimatica e permette un frazionamento pulito di cellulosa, emicellulosa e lignina(57).

Confronto tra le fibre prodotte dai 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 (1, 58, 59). Per quanto riguarda le fibre di carbonio ottenute da lignina è possibile evidenziare diversi vantaggi quando si estrude la lignina piuttosto che il PAN: (a) il precursore è indipendente dalla fonte fossile; (b) maggiore produttività; (c) minore spesa energetica in MJ per kg di fibra; (d) minima tossicità ambientale rispetto ad altri precursori; (e) ridotta CO₂ per kg di fibra rispetto al PAN; (f) alto rendimento di carbonio (fino al 60%) (18, 45).

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, 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 (59). Anche il comportamento chimico-fisico delle fibre di carbonio dipende fortemente dal precursore utilizzato come materia prima per la realizzazione delle fibre. Sulla base della struttura e del grado di cristallizzazione e quindi delle proprietà meccaniche, le fibre vengono classificate in: alto modulo (HM), modulo intermedio (IM) ed alta resistenza a trazione (HT) in funzione del rispettivo valore di modulo. $HM (\uparrow 300 \text{ GPa}) < IM (\approx 300 \text{ GPa}) < HT (\downarrow 300 \text{ GPa})$. Nella tabella 3 vengono riportati i valori di modulo di Young e di resistenza a trazione delle fibre di carbonio ottenute dai diversi precursori.

| PAN | PITCH | LIGNIN |
|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| Young modulus: 230-540 GPa | Young modulus: 140-820 GPa | Young modulus: 170-230 GPa |
| Tensile Strength: 2,0-3,5 GPa | Tensile Strength: 1,9-2,2 GPa | Tensile Strength: 1,70-2,3 GPa |

Tabella 3- Proprietà meccaniche delle fibre di carbonio in base al tipo di precursore (60)

1.3. Mercato attuale dei materiali compositi e importanza dei processi di riciclo

I materiali compositi rinforzati con fibre di carbonio (CFRP) sono sempre più utilizzati in diversi campi di applicazione come l'industria aerospaziale, automobilistica, dei trasporti e dello sport, nonché nel settore medico. Questa impennata della domanda di CFRP è dovuta alle loro eccezionali proprietà meccaniche quali l'elevata resistenza specifica, l'elevata rigidità specifica, la bassa densità, la loro multifunzionalità e la libertà di progettazione. In base ai nuovi obiettivi di riduzione delle emissioni di CO₂ e in aggiunta, alla necessità di alleggerire le strutture dei veicoli, si prevede che la domanda globale di compositi nel settore aerospaziale, edile, eolico e automobilistico continuerà a crescere con un tasso di crescita annuo (CAGR) di circa il 6%, con un mercato totale che passerà da 26 miliardi di dollari nel 2018 a 41,4 miliardi di dollari nel 2025 (61). La rapida crescita nell'utilizzo dei CFRP nei settori industriali esistenti ed emergenti rappresenta grandi sfide ambientali rispetto alla gestione dei rifiuti, in particolar modo rispetto alla gestione degli scarti generati durante la produzione di compositi (fino al 40%) e i prodotti CFRP giunti a fine vita. Si prevede, infatti, che i rifiuti CFRP globali aumenteranno a 20 kt all'anno entro il 2025 (62). C'è una chiara ed urgente richiesta di sviluppare tecniche di gestione dei rifiuti e di riciclo economicamente sostenibili per i CFRP. La produzione di fibre di carbonio è un processo fortemente energivoro che consuma circa 198~595 MJ/kg (63). Il riciclo delle fibre di carbonio ha quindi l'obiettivo di ridurre significativamente l'impatto ambientale legato ai loro processi produttivi. Secondo la recente letteratura, circa 38,4 MJ/kg sono consumati per riciclare un CFRP tramite un metodo chimico, che è vicino al 10~30 % dell'energia totale necessaria per produrre fibre vergini.

I ricercatori e l'industria si stanno attualmente orientando verso *un'economia circolare*, che è un sistema industriale finalizzato al riutilizzo, alla rigenerazione e al riciclo dei prodotti a fine vita (EOL). Quando il riutilizzo, la rigenerazione e l'ulteriore rivendita dei prodotti non sono realizzabili, si ricorre al riciclo a ciclo chiuso per preservare i materiali in uso e in circolazione (64). Il riciclo all'interno dell'economia circolare è considerato particolarmente efficace quando le caratteristiche fisiche del materiale sono favorevoli ad una facile trasformazione. Nel complesso, l'economia circolare mira a utilizzare risorse rinnovabili, eliminando le sostanze chimiche tossiche ed eliminando gli sprechi attraverso una migliore progettazione dei materiali, dei prodotti, dei sistemi e dei modelli di business (65).

La domanda di CFRP è triplicata dal 2010 al 2020 (Figura 14) e si prevede che supererà i 190 kt entro il 2050 (66, 67). La domanda globale di CFRP nel 2018 (Fig. 15a) mostra l'uso predominante di CFRP per applicazioni aerospaziali, pale per turbine eoliche, sport, tempo libero e applicazioni automobilistiche. Tuttavia, se analizzata in termini di costi, la distribuzione settoriale dei CFRP si orienta verso il settore aerospaziale, che costituisce il 73% delle vendite CFRP (Fig. 15b), questo accade grazie al rapporto resistenza / peso della fibra di carbonio che supera di gran lunga quello di qualsiasi metallo. I prodotti commerciali per lo sport e il tempo libero rappresentano il 7% del fatturato, superando l'utilizzo di CFRP nel settore automobilistico (6%). 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 automobilistiche di lusso.

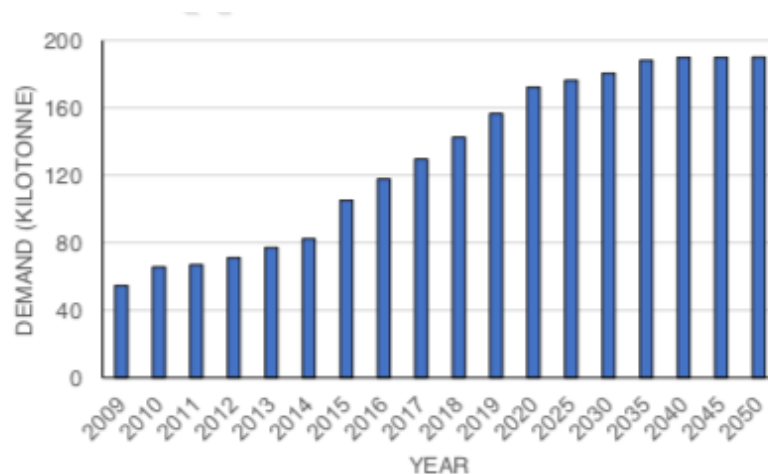


Figura 14- Domanda globale di CFRP in Kilo tonnellate per anno (66)

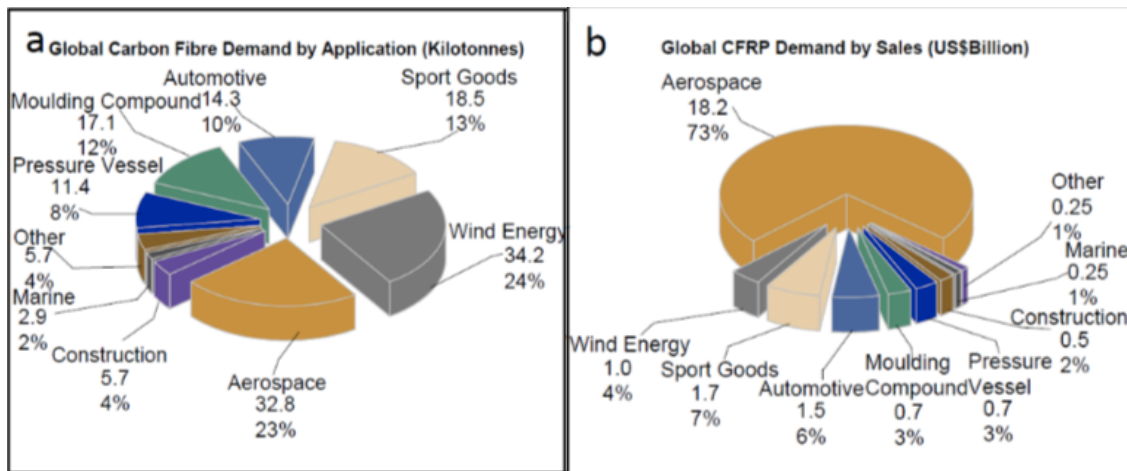


Figura 15-a Domanda globale di CFRP nell'anno 2018 classificata in base alle applicazioni (68). **Figura 15-b** Domanda globale di CFRP nell'anno 2018 classificata in base ai costi (68).

Altre applicazioni riguardano il campo medico grazie al carattere "radiotrasparente" delle fibre di carbonio, ovvero la caratteristica di risultare trasparente ai raggi X (69). Le fibre di carbonio si ritrovano inoltre nell'ambito delle infrastrutture, in cui i compositi stanno, via via, 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 (69, 70). Rimanendo sempre nel campo dei materiali compositi rinforzati con fibre di carbonio continue, un ulteriore impiego riguarda i diaframmi acustici in altoparlanti e microfoni.

La crescita globale dell'utilizzo dei CFRP ha portato ad un aumento notevole degli scarti di produzione e dei materiali compositi a fine vita (EOL). La figura 15c mostra la stima dei rifiuti CFRP nel settore aeronautico commerciale derivanti dagli scarti di produzione e dagli EOL nel 2050. I rifiuti annuali da trattare raggiungeranno, secondo le stime, 34,2 kt nel 2050, con la crescita cumulativa più elevata concentrata in Europa, Nord America e Asia (71). Da un'analisi effettuata sui rifiuti derivanti dai materiali compositi, nella catena di fornitura del Regno Unito nel 2015, quasi il 98% dei componenti EOL e degli scarti di produzione sono stati smaltiti in discarica (72). Lo stoccaggio in discarica e l'incenerimento con recupero di energia, sono due metodi tradizionali per il trattamento dei rifiuti. L'energia recuperata dall'incenerimento è di circa 30 MJ/kg per i rifiuti in FRP (73), il potenziale di energia recuperata dipende dal contenuto energetico dei materiali e dall'efficienza dell'inceneritore (63). Tuttavia, sia l'incenerimento che la messa in discarica non sono metodi di riciclo, poiché non comportano un'operazione di recupero mediante la quale i materiali di scarto vengono ritrattati in prodotti, materiali o sostanze, con scopi uguali o alternativi agli originali.

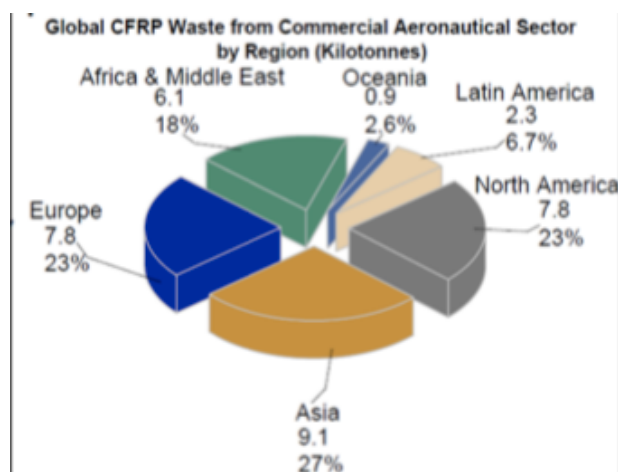


Figura 15c. Stima dei rifiuti globali di CFRP nel 2050 dal settore aeronautico per paese (68)

La Commissione Europea ha proposto l'obiettivo di ridurre i rifiuti urbani al 10% entro il 2030, con il divieto delle discariche in alcuni paesi europei. Inoltre, la Direttiva Quadro Europea sui rifiuti (2008/98/CE) ha implementato un principio "entro il 2020 un minimo del 70% (in peso) di rifiuti da costruzione e demolizione non pericolosi... deve essere preparato per il riutilizzo, riciclato o sottoposto a un altro recupero di materiale" (Anonymous, End of life). La Direttiva sui veicoli a fine vita (ELV, 2000/53/CE) fissa obiettivi che richiedono che almeno il 95% del peso medio di un veicolo nuovo sia riciclato nella fase EOL e che l'85% dei rifiuti sia riutilizzato dalla Commissione Europea. Queste legislazioni, sempre più rigide, causano cambiamenti nel modo in cui i rifiuti vengono prodotti e gestiti all'interno delle operazioni e delle catene di fornitura dell'industria dei compositi e costringono i produttori a cercare percorsi di riciclo nuovi, alternativi e più efficienti per i rifiuti CFRP.

1.4. I principali metodi di riciclo delle fibre di carbonio

Vengono di seguito presentati i principali metodi di riciclo disponibili per recuperare le fibre di carbonio dai rifiuti compositi, le condizioni di processo associate e le caratteristiche delle fibre riciclate ottenute per valutare la fattibilità dei diversi metodi di riciclo. I metodi analizzati, mostrati in figura 16, sono i seguenti:

- 1) Riciclo meccanico
- 2) Riciclo termico
- 3) Riciclo chimico
- 4) Solvolisi in condizioni critiche

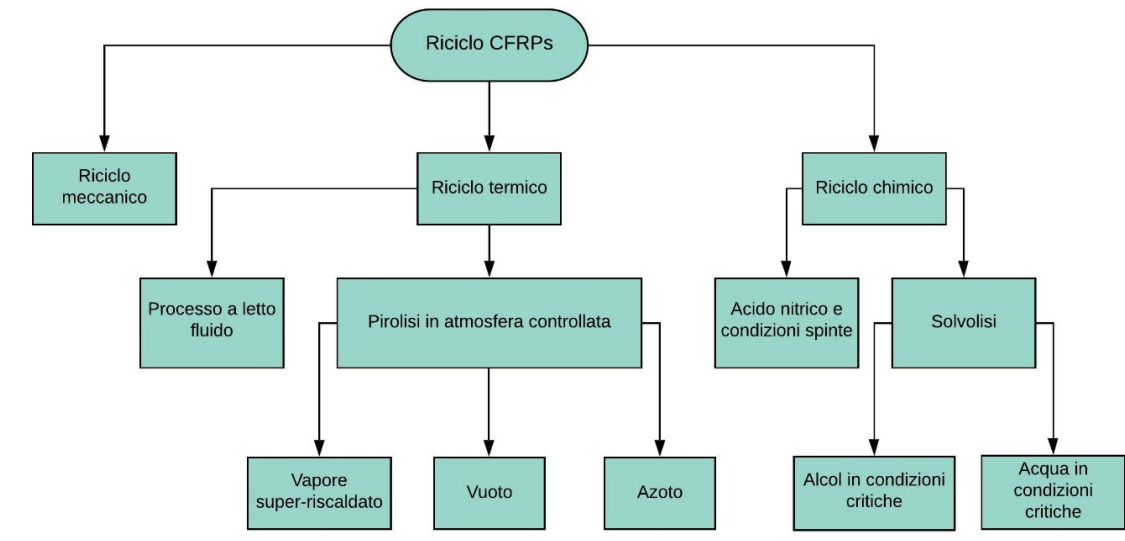


Figura 16- Metodi di riciclo dei materiali compositi (74)

Riciclo meccanico

Prevede la riduzione della dimensione degli scarti dei CFRPs, utilizzando in generale mulini da taglio o da frantumazione a bassa velocità, ottenendo degli scarti omogenei con una dimensione fino a 50-100 mm, di seguito i pezzi vengono fresati ad alta velocità per ridurne ulteriormente le dimensioni tra i 50 μm e i 10 mm (75).

Il riciclo meccanico può essere anche effettuato tramite la frammentazione elettrodinamica (EDF) gli scarti dei CFRPs vengono tritati tramite un impulso ad alta tensione (tra i 50 e i 200 kV) in acqua ionizzata (76, 77).

Il metodi di riciclo meccanico non vengono molto sfruttati per ottenere fibre da impiegare nella produzione di nuovi materiali perché sono anche utilizzati come pretrattamento per altri metodi di recupero, (78) in quanto portano alla produzione di fibre corte e quindi non viene molto sfruttato per la produzione di nuovi materiali perché non viene conservata l'integrità strutturale delle fibre riciclate, arrivando ad una notevole perdita delle proprietà meccaniche e del valore economico che la fibra riciclata potenzialmente avrebbe (79).

Riciclo termico

È un metodo che utilizza le alte temperature per degradare la matrice polimerica, i sottoprodotti della degradazione vengono poi bruciati ottenendo in questo modo fibre riciclate pulite. La temperatura di processo dipende dalla tipologia di resina costituente la matrice ed è un parametro fondamentale, in quanto se si lavora ad una temperatura troppo bassa, sulla superficie

della fibra si ha uno strato di carbone amorfo (char) prodotto dalla degradazione della matrice, le fibre risulteranno rigide, con scarse proprietà meccaniche e scarsa interazione all'interfaccia; lavorando ad una temperatura troppo alta invece, si verifica una riduzione del diametro delle fibre e di conseguenza si ha una riduzione delle proprietà meccaniche delle fibre riciclate e quindi del composito finale (80, 81).

Il riciclo termico viene classificato in tre tipologie (75):

- *processo di combustione e incenerimento*: porta ad avere un recupero energetico sfruttando il potere calorifico delle matrici polimeriche (80, 82), lo svantaggio è la produzione di grandi quantità di cenere, che può essere smaltita solo come rifiuto inerte, questo è un costo aggiuntivo e il processo non è sostenibile a livello ambientale ed economico. Recenti studi si sono focalizzati sul recupero concreto delle fibre sfruttando gli altri due processi di recupero termico, il processo a letto-fluido e la pirolisi. (83)
- *processo a letto fluido (FBP)*: un flusso di aria calda (0,4-1,0 m/s) viene fatto passare su un letto, costituito da sabbia silicea (0,85 mm) gli scarti sono prima tritati fino a una dimensione di 25 mm e sono introdotti separatamente nel letto fluido, la temperatura operativa è di circa 450-550 °C. All'interno del letto fluido gli scarti di composito si separano in fibre e in composti volatili, prodotti che vengono rimossi dal flusso di aria passando in una seconda camera a 1000°C dove vengono ossidati permettendo il recupero delle fibre (75, 84). Questo processo produce fibre riciclate non orientate di lunghezza compresa tra i 5.9-9.5 mm e con un consumo di energia del 5-10% rispetto all'energia necessaria per ottenere fibre vergini (85).
- *pirolisi*: i rifiuti di materiali compositi vengono trattati in un reattore che lavora ad alta temperatura e in assenza di ossigeno provocando così la decomposizione della matrice e la formazione di oli e gas insieme a fibre e cariche (75, 86). In un tipico processo di pirolisi, la temperatura di processo varia tra i 400-700°C a seconda della matrice costituente gli scarti dei materiali compositi. La frazione liquida è ricca di composti aromatici gassosa con un ottimo potere calorifico, simile alla benzina, quindi può essere utilizzata per apportare energia all'impianto oppure possono anche essere utilizzati in altri processi come materia prima. Il processo permette di ottenere fibre con buone proprietà meccaniche (82, 87). La pirolisi presenta comunque delle problematiche che sono l'oggetto degli studi di ricerca, la più importante è la formazione di carbone amorfo sulla superficie delle fibre (87) che peggiora le

proprietà meccaniche, pertanto. In aggiunta, al processo di pirolisi è stata anche studiata l'ossidazione della superficie delle fibre per rimuovere il char e migliorare l'adesione fibra- matrice (88) (Figura 17). Ulteriori studi di ricerca sono orientati su trattamenti chimici per limitare la formazione del char sulle fibre (89, 90). Sono state anche testate diverse condizioni atmosferiche nel reattore pirolitico come l'uso di CO₂ e vapore acqueo per rimuovere il char dai CFRP (91).

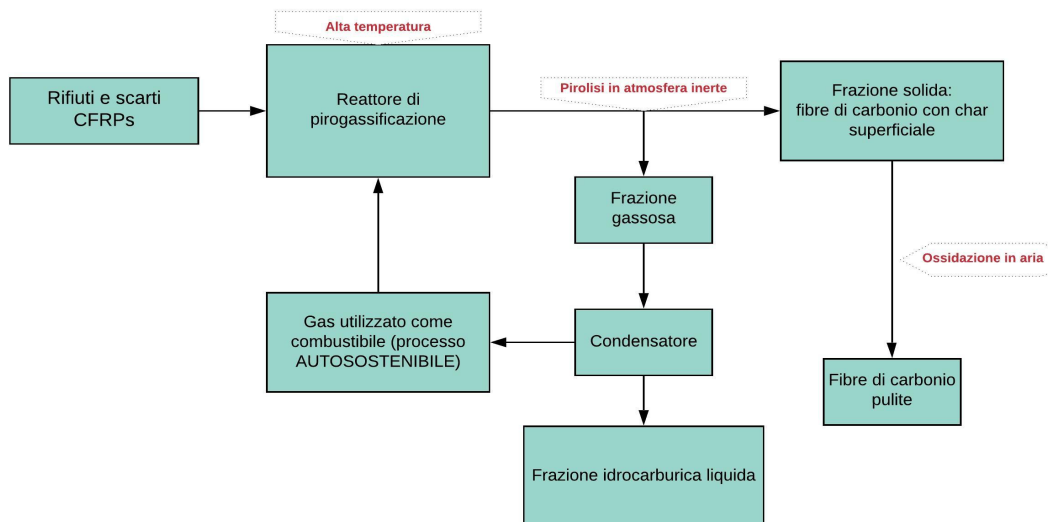


Figura 17- Metodo di recupero tramite pirolisi (75)

Riciclo chimico

Nel processo di riciclo chimico, la matrice polimerica del composito viene degradata tramite una soluzione di acidi, basi e solventi. Le sostanze chimiche e i solventi richiesti da questo metodo dipendono dalla tipologia di matrice utilizzata (87, 92). I compositi solidi vengono tritati meccanicamente, prima del riciclo chimico in modo da aumentare l'area superficiale in contatto con la soluzione. Una volta che la matrice polimerica si è dissolta, le fibre riciclate vengono lavate per rimuovere residui superficiali (82, 92). Le fibre riciclate chimicamente sono lunghe e con elevate proprietà meccaniche. Il processo permette, inoltre, di ottenere un alto rapporto di decomposizione della resina. In generale, l'uso di sostanze chimiche pericolose e concentrate comporta un notevole impatto ambientale (87), per cui i solventi sono stati sostituiti con acqua e alcool, utilizzandoli nelle loro condizioni supercritiche.

- *Processo di solvolisi*, utilizza acido nitrico assieme ad altri composti chimici, sia in condizioni blande ($T < 100^{\circ}\text{C}$) che in condizioni di T più elevate ($T > 100^{\circ}\text{C}$); l'acido

nitrico permette una decomposizione della resina epossidica permettendo di ottenere delle fibre di carbonio riciclate con buone proprietà meccaniche, migliori rispetto alle fibre ottenute usando acido solforico e cloridrico (93). Inoltre, l'acido nitrico è stato in grado anche di decomporre resine più resistenti, come ad esempio le resine epossidiche trattate con ammine, (94) le fibre di carbonio ottenute dalla solvolisi hanno subito una minima perdita di resistenza a trazione, solo del 2,91% rispetto alla fibra di carbonio vergine (95, 96).

- *Riciclo usando solventi in condizioni blande.* I solventi e i metodi più utilizzati sono stati un sistema di decomposizione auto-accelerante (acetone + perossido di idrogeno) (97), una miscela di DMF e perossido di idrogeno (98) e una miscela acquosa di acido peracetico. L'utilizzo di questi solventi ha permesso di ottenere fibre riciclate con una minima differenza delle proprietà meccaniche con le fibre vergini; e il rapporto di decomposizione della matrice va dal 90 al 97% (97).

Ulteriori metodi di riciclo

- *riciclo elettrochimico (ECR)* utilizzando i rifiuti CFRPs come anodo e una piastra in acciaio inossidabile (SSP) come catodo, in una soluzione di cloruro di sodio come elettrolita. Viene fatta passare una tensione di 2,6 V attraverso gli elettrodi per 21 giorni in modo da ammorbidire le fibre di carbonio usando una soluzione al 3% di NaCl. Dopo aver ammorbidito le fibre, queste sono state lavate ad ultrasuoni e fatte asciugare per tre giorni a 50°C. Il consumo di energia utilizzando il processo elettrochimico, è di 2–10 kWh/Kg, molto più basso rispetto al consumo per la produzione di fibre di carbonio vergine di 55–165 kWh/Kg. (99)
- *riciclo a ultrasuoni*, trattando i rifiuti CFRP con acido nitrico diluito e H₂O₂ sotto ultrasuoni a 60°C, raggiungendo un rapporto di decomposizione del 95%. Diversi studi hanno sottolineato che il processo è altamente efficiente per il riciclo di materiali compositi termoindurenti. (14)
- *solvolisi* usando condizioni supercritiche o subcritiche, una tecnica emergente che utilizza perlopiù acqua e alcol i solventi hanno un'elevata capacità di diffondersi in una sostanza solubile in essi in particolari condizioni di pressione e temperatura (100-102).

1.5. Proprietà delle fibre di carbonio riciclate

Le fibre di carbonio riciclate dai CFRP presentano proprietà meccaniche simili ma comunque differenti rispetto alle fibre di carbonio vergini. La tabella mostra la differenza tra le proprietà delle fibre di carbonio riciclate tramite i diversi metodi. In generale i metodi di riciclo chimico producono rCFs con un buon mantenimento delle proprietà meccaniche e con una superficie pulita delle fibre a seguito del trattamento chimico. Utilizzando la pirolisi a letto fluido, le fibre di carbonio mostrano una perdita di resistenza alla trazione di circa il 20% a causa dell'alta temperatura e dell'attrito della sabbia fluidizzata.

Una vasta gamma di materiali in rCFs è ora disponibile in commercio, caratterizzate da dimensioni e proprietà meccaniche differenti (Tabella 4). Spesso le rCFs sono utilizzate insieme alle fibre di carbonio vergini per compensare l'eventuale perdita di proprietà meccaniche e fisiche delle fibre recuperate. La dimensione delle fibre riciclate varia anche in funzione del metodo di riciclo utilizzato (Tabella 5), alcuni processi permettono di mantenere la dimensione delle fibre, mentre i processi termici, spesso, portano ad avere dimensioni delle fibre differenti.

| Property | Unit | Carbiso Milled | Carbiso CT | Carbiso CT+ | Carbiso Chopped Carbon Fibre | Zoltek Type 45/65 |
|----------------------|-------------------|----------------|---------------|---------------|------------------------------|-------------------|
| Bulk density | g/l | 400 | - | - | - | 350 |
| Carbon fibre content | % | >95 | 100 | 100 | >95 | - |
| Fibre density | kg/m ³ | - | 1800 | 1800 | 1800 | - |
| Fibre diameter | Avg., µm | 7 | 7 | 7 | - | - |
| Fibre length | Avg., µm | 80 to 100 | 6 and 12 (±1) | 6 and 12 (±1) | 3- 10 | 6 |
| | | | | | 10-30 | |
| Other fibre content | % | <5 | 0 | - | 60-90 | - |
| | | | | | <5 | |
| Sizing content | % | 0 | <1.5 | <5 | - | 2.5 |
| Tensile strength | MPa | 4150 | 5000 | 4150 | 3470 | 150 |
| Tensile Modulus | GPa | 230-255 | 262-292 | 230-255 | 246 | 15 |

Tabella 4- Proprietà RCF disponibili in commercio(68)

| Recycling technology | Virgin fibres | Retention rate of tensile Strength of recycled Carbon fibre (%) |
|-----------------------------|---------------------------|--|
| Pyrolysis | AS4-3K | 15-98 |
| Steam thermolysis | AS4C | 95-99 |
| Solvolysis | TohoTenax C124 | 97-98 |
| Supercritical water | Hexcel 48192 C 1270 ST | 94-98 |
| Fluid-bed | Toray T800 | 82 |

Tabella 5- Tasso di ritenzione delle proprietà di trazione delle fibre di carbonio recuperate attraverso diversi processi di riciclo (68)

1.6. Situazione di mercato delle fibre di carbonio riciclate

In un recente rapporto sull'analisi dei costi e delle opportunità di mercato per le rCFs nell'industria automobilistica, è stato scoperto che il prezzo delle fibre di carbonio riciclate può essere di circa 5 \$/kg, sulla base di una serie di parametri di processo, tra cui la capacità dell'impianto di 500 t/anno- 6000 t/anno, che rappresenta circa il 15% del costo della fibra di carbonio vergine (61). Invece per una capacità di produzione di 100 t/anno, le rCFs devono possedere un valore di mercato di 15 \$/kg per essere redditizie. Un'altra valutazione economica mostra che c'è un alto potenziale per le rCFs di sostituire le fibre di carbonio vergini o le fibre di vetro (83). Il valore delle rCFs macinate si aggira su 1€/kg con una capacità dell'impianto di 1000 t/anno (68). È necessaria una buona capacità di produzione di fibre riciclate affinché le tecnologie di riciclo avanzate possano competere con il mercato delle fibre di carbonio vergini.

1.7 Analisi LCA (Life Cycle Assessment)

La valutazione del ciclo di vita (LCA) è uno strumento prezioso per stabilire l'onere ambientale di un materiale composito nel corso della sua vita.

Il metodo LCA utilizza un quadro metodologico standardizzato a livello internazionale per l'analisi degli impatti ambientali associati alle fasi del ciclo di vita di prodotti, processi o attività per l'intera durata della loro vita, tipicamente si dice dalla culla alla tomba. Per un prodotto, l'analisi LCA si realizza attraverso:

- Somma degli input e output rilevanti di un insieme di processi.
- Valutazione degli impatti potenziali derivanti dalla lista precedentemente stilata.
- Interpretazione finale dei risultati nel contesto dell'obiettivo e dello scopo, come definito all'inizio della valutazione (103).

Si tratta, dunque, di un prezioso strumento decisionale, utile per ottenere informazioni sui "punti critici" ambientali, sulle opportunità di risparmio e su eventuali miglioramenti da apportare al processo. Questi benefici, insieme al cambiamento dell'opinione pubblica nei confronti della protezione ambientale, hanno portato alla trasformazione della LCA in uno strumento industriale riconosciuto per la valutazione e la selezione di nuovi materiali e processi.

Questo tipo di analisi sta gradualmente prendendo piede nei settori edilizio (104-106), aerospaziale (107, 108), eolico (109, 110) e automobilistico (111, 112).

Gli attuali requisiti per l'industria automobilistica sono la riduzione delle emissioni dei veicoli in uso, e l'aumento del riciclo a fine vita (EOL); con l'obiettivo di adempire alle normative vigenti che impongono una quantità minima di riciclato (in UE almeno l'85%) (113).

L'industria dei compositi sfrutta il metodo LCA per evidenziare i vantaggi della leggerezza di quest'ultimi se confrontati ai materiali convenzionali (114). I CFRP possono fornire una riduzione del peso fino al 65% rispetto ai componenti automobilistici in acciaio (114) e fino al 20% quando si sostituisce l'alluminio nell'aviazione (115). Tuttavia, l'idoneità del CFRP per una data applicazione non è determinata solo dal peso, ci sono tanti altri aspetti che devono essere considerati, come ad esempio la complessità dei pezzi, il volume di produzione, il tempo di produzione, l'impatto ambientale e i costi (116).

L'utilizzo del LCA per valutare i benefici del riciclo a ciclo chiuso è ancora agli inizi, in particolare per le strutture dei CFRP, e non è attualmente disponibile un quadro adeguatamente completo, in grado di focalizzare gli impatti nel corso della vita.

L'uso di polimeri rinforzati con fibre di carbonio (CFRP) porta ad un elevato consumo energetico dovuto, in passato alla produzione di fibre di carbonio e alla mancanza di un processo di riciclaggio efficace. Aumentare l'uso di fibre di carbonio riciclate (rCF) per sostituire le fibre di carbonio vergini (vCF) può migliorare la sostenibilità dell'industria delle fibre di carbonio.

È stato abbondantemente discusso il fatto che i polimeri rinforzati con fibre di carbonio (CFRP) sono sempre più utilizzati in una vasta gamma di settori. L'industria eolica, aerospaziale e automobilistica rappresentano il 58% della domanda globale di CFRP (117). Ciò è attribuito al suo elevato rapporto resistenza-peso, alla buona resistenza alla corrosione e alla bassa dilatazione termica (39).

L'elevata richiesta di energia per la loro produzione e la scarsa riciclabilità sono le principali sfide che l'industria dei CFRP deve affrontare. Il poliacrilonitrile (PAN), il precursore più comunemente usato per la produzione di fibra di carbonio, deve essere sottoposto a trattamenti ad alta temperatura (oltre 1500 °C) prima di poter diventare fibra di carbonio (39, 118). Di conseguenza, le fibre di carbonio sono costose e principalmente utilizzate in materiali di alto valore per applicazioni altamente specifiche, performanti e costose. Nell'industria automobilistica, ad esempio, il CFRP è ampiamente utilizzato per i veicoli di lusso/sportivi, ma raramente nei veicoli di produzione ad alto volume (117). L'uso di fibra di carbonio riciclata (rCF) da rifiuti CFRP potrebbe evitare il consumo energetico associato alla produzione di fibra di carbonio vergine (vCF).

Metodologia LCA

Lo schema di riferimento LCA utilizzato è quello previsto dalle norme dell'Organizzazione Internazionale di Standardizzazione, in particolare ISO 14040 2006; ISO 14044 2006. Un LCA è composto da quattro categorie (119), ognuna delle quali si prefigge i seguenti obiettivi:

- definizione degli obiettivi e dell'ambito di applicazione
- analisi dell'inventario del ciclo di vita
- valutazione dell'impatto
- interpretazione dei risultati

L'obiettivo e lo scopo delineano il sistema da studiare, descrivono le categorie di impatto ambientale e identificano eventuali limitazioni o ipotesi fatte durante la valutazione.

L'inventario del ciclo di vita (LCI), come mostrato in figura 18, comprende l'identificazione, e la somma, di tutti i flussi di processo unitari rilevanti associati al sistema del prodotto. I sistemi di prodotti per i CFRP comprendono tutti i processi unitari interconnessi di un ciclo di vita del prodotto, dall'estrazione delle materie prime, alla produzione e all'utilizzo fino ad arrivare alla lavorazione dell'EOL (120).

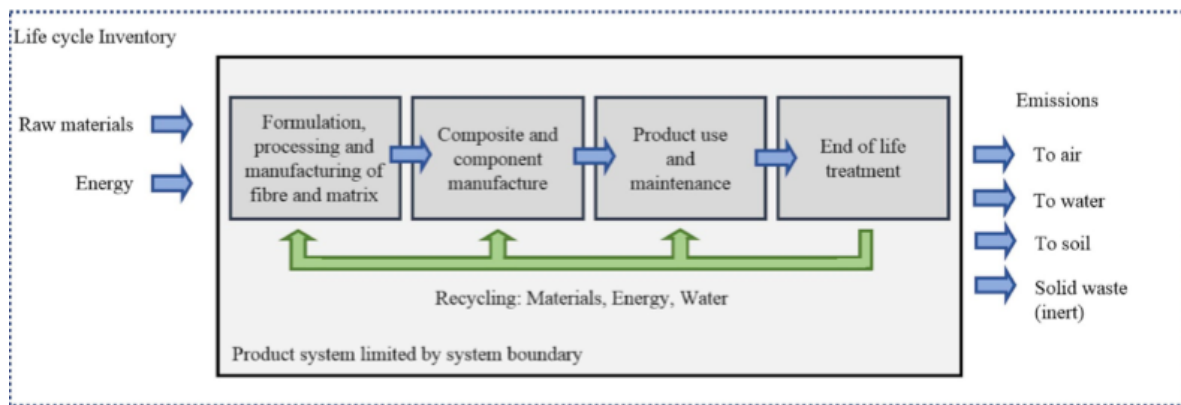


Figura 18- Schema di un tipico LCI (121)

Il database disponibile per l'analisi LCA, specificamente per i materiali compositi, è l'Eco Impact calculator database della European Composites Industry Association (EuCIA).

L'idoneità di un processo è determinata dal suo contributo alle categorie d'impatto selezionate nella valutazione d'impatto del ciclo di vita (LCIA). Esistono diverse categorie d'impatto da poter analizzare, tipicamente sono: Global Warming Potential (GWP), ovvero emissioni di gas serra (GHG), esaurimento del combustibile fossile, esaurimento dell'ozono, ecc. (119). Tuttavia, il GHG (unità kg CO_{2eq}/kg) è il sistema metrico più utilizzato per l'impatto ambientale sia nell'industria che nel mondo accademico.

È importante combinare valutazioni economiche e ambientali soprattutto quando si valuta il confronto tra materiali compositi e materiali convenzionali, questo perché la produzione di CFRP è molto costosa (80), pertanto si utilizza il Life Cycle Costing (LCC), un approccio integrato LCA con l'aggiunta del costo economico. LCC considera tutti i costi rilevanti previsti e associati ad un prodotto nel suo ciclo di vita (122).

Produzione del materiale

La fase iniziale del ciclo di vita del materiale descrive la produzione della fibra e della matrice. Per la produzione di fibre e matrici, la conversione della materia prima in un formato utilizzabile può portare a significative variazioni del CED (Cumulated Energy Demand), a causa dei diversi CED associati ai processi unitari coinvolti. Il CED rappresenta la quantificazione di tutti i consumi energetici diretti ed indiretti durante il ciclo di vita del prodotto.

Il CED di produzione, le emissioni di gas serra e il costo dei rinforzi e delle matrici comuni per i FRP ottenuti nell'indagine di letteratura sono raccolti nella Tabella 6.

| Material | CED | GHG | Cost |
|------------------|-------------------|--------------------------|--------------------|
| | MJ/kg | kg CO ₂ eq/kg | £/kg |
| Fibre | | | |
| Virgin Carbon | 171 [51] | | |
| | 183-286 [16,52] | - | - |
| | 353 [53] | - | - |
| | 478 [16,52,54] | | |
| | 198-595 [55] | - | - |
| | 771 [56] | | |
| | 286-704 [57] | 24.4–31.0 [49] | |
| | - | | 21.2–47.0 [58, 59] |
| Glass | 13.0–54.3 [32,60] | - | - |
| | 45.6 [38] | 2.50 [38] | |
| | 48.3 [45] | 2.04 [45] | |
| | | | 1.59-3.54 [49,58] |
| Aramid | 222-245 [49] | 16.4–18.2 [49] | 21.2 [9] |
| Flax | 6.50-11.6 [59] | 0.45 [59] | 1.57-3.14 [49] |
| Matrix | | | |
| Thermoset | | | |
| Epoxy | 140-144 [45,61] | | 3.00–15.0 [62] |
| | 76-80 [16,38] | | |
| | 76-137 [57] | 4.7–8.10 [57] | |
| Polyester | 63-78 [16,63] | 2.8-3.10 [16,63] | 1.00–2.00 [62] |

Tabella 6- Tabella riassuntiva dei CED, GHG e costi dei comuni componenti del CFRP presenti in letteratura (121)

I singoli Paesi utilizzano energia elettrica, derivante da diverse fonti, quali, per esempio combustibili fossili, gas naturale, energie rinnovabili e nucleare.

Una parte significativa della produzione globale di fibre di carbonio proviene dal Giappone, che ha un'elevata emissione media di gas serra (484 gCO_{2e}/kWh) associata al contributo della domanda di energia da parte dell'elettricità di rete. In alternativa, la Svezia ha minori emissioni per MJ di elettricità prodotta, poiché la sua produzione di elettricità è fornita prevalentemente da fonti rinnovabili (123).

L'uso delle risorse, cioè l'energia, l'acqua e il capitale, varia a seconda dell'infrastruttura, della tecnologia e della metodologia utilizzata. L'esaurimento delle risorse per la produzione di materie prime può anche variare come risultato delle economie di scala tra le aziende di produzione su piccola e grande scala (124). Le multinazionali hanno tipicamente processi con consumi ottimizzati, che si traducono in sostanziali risparmi energetici rispetto ai piccoli produttori.

Il PMB (l'onere di produzione e di fabbricazione) delle fibre di carbonio è significativamente maggiore di quello dei materiali convenzionali; è ampiamente considerato come il principale deterrente all'adozione del CFRP, anche se questo è prevalentemente basato sui costi (114). La riduzione del PMB è stata studiata utilizzando precursori di fibre rinnovabili, tecniche di produzione più efficienti e fonti di energia rinnovabili (125). Le fibre naturali (NF) e le fibre

sintetiche bio-derivate sono state ampiamente investigate come potenziali sostituti della CF; l'analisi LCA può essere uno strumento utile per determinare se sono davvero un'alternativa utile (126).

La produzione di NF ha un minore impatto ambientale in tutte le categorie (127). Diversi studi hanno anche riportato una diminuzione del 45% del fabbisogno energetico per la produzione di NF rispetto alla CF. Tuttavia, questo notevole vantaggio è accompagnato da un aumento delle emissioni di acqua dovuto all'uso di fertilizzanti durante la coltivazione (128). L'inconveniente principale legato all'utilizzo delle NF come alternativa alle fibre di carbonio è la performance meccanica specifica, sostanzialmente inferiore. Il contenuto di fibre necessario per ottenere una prestazione meccanica competitiva con il GFRP è elevato (129), il che rende l'equivalenza in fibra di carbonio non realistica.

Produzione

Esistono diverse tipologie di processi di produzione per la realizzazione dei CFRP, pertanto la selezione dipende dai requisiti di progettazione dell'applicazione. Il CED di processo e i volumi di produzione tipici per i più comuni processi di produzione di CFRP sono riportati nella Tabella 7.

| Process | Process CED ^a MJ/kg | Production volume ¹ Parts per annum |
|------------------------|-----------------------------------|---|
| Autoclave | 21.9 [32] | Low |
| Spray up | 14.9 [16] | |
| RTM (CF) | 12.8 [16] | Medium |
| RTM (GF) | 11.6 [71] | Medium |
| LRI/VARI | 10.2 [16] | Medium |
| Cold press | 11.8 [16] | High |
| Preform matched die | 10.1 [16] | |
| SMC | 3.5-3.8 [16] | High |
| Thermoplastic moulding | – | High |
| ATL | – | |
| filament winding | 2.70 [16] | Medium |
| Pultrusion | 3.10 [16] | High |
| Injection moulding | 19–29.9 [32] | High |
| Prepreg (CF UD) | 40 [16] | Low |
| Comp. mould. | 7.2–15.9 [14] | |

Tabella 7- CED e volumi di produzione dei processi di produzione dei CFRP. Per bassi volumi di produzione (< 5k ppa), Medi (5k - 15k ppa) e Alto (15k - 100k)

RTM=Stampaggio a trasferimento di resina. LRI=iniezione di liquido reattivo. VARI=iniezione reattiva assistita sottovuoto. ATP=Posa automatica del nastro. Comp. mould. = Stampaggio a compressione. (121)

Il CED di processo è equivalente all'energia in loco. I costi sono intervalli approssimativi, i valori reali sono altamente specifici per il materiale.

Generalmente, la maggior parte dell'energia di produzione viene spesa nell'applicazione del calore e della pressione necessari per l'indurimento della matrice e/o l'impregnazione delle fibre. Alcuni parametri, come il tasso di produzione e la complessità dei componenti non sono considerati nei calcoli, ma hanno conseguenze nei processi a valle che possono portare ad un significativo aumento dell'impatto ambientale.

Ad esempio, la protrusione è un processo a bassa energia, ma è limitato a parti non complesse con sezioni trasversali semplici (124).

Anche i volumi di produzione e i tempi di fabbricazione possono alterare l'idoneità di un materiale per una determinata applicazione.

Utilizzo dei materiali considerati

La fase di utilizzo si riferisce al periodo del ciclo di vita di un componente in cui esso occupa la sua applicazione predeterminata. Per qualsiasi applicazione il CED associato, gli impatti ambientali e i costi della fase d'uso possono essere suddivisi in quelli derivanti dall'uso generale e quelli derivanti dalle attività di manutenzione. Ad esempio, il metodo di misura principale per la valutazione del CED e delle emissioni dei veicoli sono la distanza percorsa durante il ciclo di vita e il consumo di carburante. Eventuali manutenzione/riparazione sono irrilevanti rispetto al consumo di carburante (112). Questa fase domina il consumo di energia, contribuendo, tra il 60 e l'84% dell'energia totale consumata durante il ciclo di vita, principalmente a causa dell'impatto del peso del veicolo (130, 131). In confronto, la fase di produzione contribuisce solo per il 4-7% del fabbisogno energetico totale del ciclo di vita di un veicolo per passeggeri prodotto in acciaio dolce con le tecnologie attualmente disponibili (132). Il 75% del consumo di carburante dipende direttamente dal peso del veicolo, ad esempio un risparmio del 6-8% di carburante può essere realizzato con una riduzione del 10% del peso (133). Pertanto, i vantaggi legati alla leggerezza del CFRP sono maggiori nel settore dei trasporti, dove le fasi di utilizzo sono, sicuramente le più lunghe.

Fase di fine vita

La fase finale di un LCA valuta come un materiale viene lavorato quando raggiunge la fine della fase di utilizzo.

I trattamenti di EOL predominanti per i CFRP sono la discarica, l'incenerimento e, più recentemente, i processi di riciclaggio. Una delle più importanti aziende di riciclo dei CFRP, ELG Carbon fiber, ha riferito che il riciclaggio delle fibre di carbonio richiede solo un decimo dell'energia necessaria per produrre vCF. Nonostante l'esistenza di questo importante incentivo

economico a riciclare le fibre di carbonio, l'attuale tasso di riciclaggio è solo del 5% circa, infatti, i rifiuti CFRP finiscono per lo più in discarica (80). Si prevede che nei prossimi decenni saranno generate rispettivamente 483.000 tonnellate e 500.000 tonnellate di rifiuti CFRP dal settore eolico globale e dal settore aeronautico (71). La mancanza di riciclaggio della fibra di carbonio porterà a una significativa perdita di risorse e a sfide ambientali.

Le tecniche di riciclaggio sono tipicamente tecniche di macinazione meccanica o di recupero delle fibre. Il riciclo delle fibre di carbonio è limitato a causa della bassa qualità delle rCF prodotte. In primo luogo, le fibre di carbonio subiscono una riduzione della lunghezza e una diminuzione delle proprietà meccaniche, a causa del processo di triturazione a cui sono sottoposte. Questo processo riduce la lunghezza e danneggia la struttura delle fibre di carbonio. Di conseguenza, le rCF ottenute dal processo di riciclaggio sono filamentose e con disposizione randomica (129). L'impregnazione diretta di queste fibre con la resina dà luogo a CFRP con notevoli difetti strutturali e scadenti proprietà meccaniche (129).

Attualmente, i due metodi principali per il recupero dei CFRPs di maggior valore sono i processi termici (pirolisi (134), pirolisi a microonde (135), pirolisi a letto fluido (84) e quelli chimici (solvolisi (80), digestione acida (136), solvolisi dei fluidi supercritici (102); questi differiscono nella produzione passando da operazioni commerciali a quelle su scala di laboratorio. La tecnica più comunemente usata è quella della pirogassificazione, la resistenza alla trazione delle fibre di carbonio così ottenute è, però, notevolmente ridotta. Questa tecnica include solitamente un processo di pirolisi, per decomporre termicamente la matrice polimerica, seguito da un processo di ossidazione, per rimuovere il carbone pirolitico sulla superficie delle fibre (137). Nel processo di ossidazione, le fibre di carbonio subiscono solitamente una degradazione ossidativa. La riduzione della resistenza alla trazione delle fibre di carbonio varia a seconda del tipo di fibra di carbonio presente nei rifiuti e dei parametri del processo di riciclo (80, 134, 138, 139). La miscelazione di diversi tipi di rifiuti CFRP ha portato a notevoli difficoltà nel controllo della resistenza alla trazione degli rCF (80).

Le fibre recuperate vengono poi rigenerate in nuovo materiale di partenza attraverso vari approcci. La disponibilità di tecniche di rigenerazione su scala commerciale è attualmente limitata, con il risultato di un mercato pressoché trascurabile delle fibre di carbonio riciclate. La stragrande maggioranza delle LCA applicate al riciclaggio dei CFRP si limitano ad analizzare la rigenerazione delle fibre. La discarica è stata la via di smaltimento più comune per il materiale CFRP in quanto è tradizionalmente la più economica e può facilmente gestire grandi quantità di rifiuti (140). L'incenerimento è un'alternativa allo smaltimento in discarica, poiché è possibile recuperare l'energia. Ciò può ridurre il CED complessivo, a dispetto delle

maggiori emissioni di processo rispetto alle discariche, in quanto l'energia recuperata viene detratta dal CED totale (111, 125, 141). In questo contesto è importante dire che, la maggior parte delle volte, le emissioni di CO₂ evitate dal riutilizzo dell'energia recuperata non sono sufficienti a compensare quelle prodotte durante l'incenerimento, rendendo lo smaltimento in discarica il più appropriato dal punto di vista delle emissioni (125). Il problema delle discariche e dell'incenerimento è che la maggior parte o addirittura tutta l'energia intrinseca dei CFRP viene persa. Il riciclaggio è un'alternativa EOL che, trattando i CFRP, è meglio definire come downcycling. Questo implica nello specifico che nella fase di trasformazione vi è una perdita di valore in quanto non è possibile ottenere i materiali o il prodotto con le stesse caratteristiche di quelli originali. I prodotti ottenuti potrebbero, dunque, essere usati come riempitivi o come rinforzi a basse prestazioni. Per i FRP, in generale, la macinazione meccanica è un'alternativa al deposito in discarica in quanto ha una minore richiesta di energia e può fornire un riciclato da utilizzare come materiale di riempimento (142, 143). La pirolisi può produrre fibre di carbonio riciclate (rCF) di alto valore, su scala commerciale (oltre 1000 tonnellate/anno) (144) ed è un processo che richiede una domanda di energia molto più bassa rispetto alla produzione di fibre di carbonio vergini (vCF) (111, 114, 145, 146). La pirolisi è vista come un'alternativa che produce rCFs di qualità superiore in quanto perché le fibre riciclate possono essere riutilizzate, riducendo il CED associato all'intero ciclo di vita. D'altra parte, però, la pirolisi ha un CED di processo ed emissioni molto maggiori rispetto alla discarica e all'incenerimento.

| Process | Process CED | GHG |
|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| | MJ/kg | kg CO ₂ eq/kg |
| Landfilling | 0.11-0.4 [93,94] | 0.09-4.61 [34,43] |
| Incineration | 32-34 ^a [43,53] | 2.17-3.05 [94] |
| Incineration (energy recovery) | (-)-31.7 to (-)34 ^b [93] | 2.01-3.4 [93,94] |
| Mechanical grinding | 0.14-51 [95,96] | -36 [97] |
| FB Pyrolysis | 7.7-30 [65] | 5.4-11 [43,97] |
| Microwave Pyrolysis | - | - |
| Pyrolysis | 2.8-30 [43,93] | - |
| High voltage fragmentation | 4 [90] | - |
| Solvolytic | 15-64 [98,99] | - |
| Steel recycling | 11.7-19.2 [93] | 0.5-1.2 [93] |
| Aluminium | 2.4-5.0 [93] | 0.3-0.6 [93] |

Tabella 8- Stime dell'intensità energetica, dell'impatto ambientale e del valore del riciclato per le tecnologie di riciclo delle CFRP(121)

- a. Basato sulle energie di legame dei componenti epossidici dei CFRP
- b. Valore basato sul contenuto calorifico epossidico dei CFRP con un'efficienza di recupero sconosciuta.??

Esistono diversi metodi di produzione delle fibre di carbonio riciclate nelle fasi di pre-lavorazione, lavorazione e post-lavorazione, descritti in dettaglio nella figura 19.

- *Caso 1:* Il caso 1 rappresenta lo scenario attuale della produzione di rCF. I rifiuti CFRP con tipologie miste di fibre e resine vengono prima sottoposti ad un processo di triturazione. I rifiuti triturati sono sottoposti ad un processo di pirolisi e un processo di rimozione del carbone ossidativo in aria per recuperare le fibre dal composito. Si presume che il processo di rimozione del carbone causi una riduzione del 5% del modulo di trazione delle fibre e una riduzione del 10% della resistenza alla trazione dovuta all'ossidazione delle fibre (ELG Carbon Fibre Ltd. 2017b; (80). Oltre alla riduzione delle proprietà di trazione dovuta all'effetto ossidativo, l'effetto termico durante il processo di riciclo porta ad un calo del contenuto di ossigeno sulla superficie della fibra e di conseguenza ad una riduzione della resistenza al taglio interfacciale nel nuovo composito (138, 147). Infine, un processo di fabbricazione della carta converte gli rCF in un tappetino in un tessuto non tessuto.
- *Caso 2:* Il caso 2, rispetto al caso 1, prevede un ulteriore processo di cernita dei rifiuti CFRP nella fase di pretrattamento per separare i CFRP in base al tipo di fibre di carbonio e di resina. Si presume che il processo di cernita sia un processo di cernita manuale. Ogni tipo di rifiuto CFRP viene riciclato separatamente. Ottimizzando i parametri di lavorazione, come la temperatura di lavorazione, la velocità di riscaldamento e il tempo di permanenza per ogni tipo di CFRP, si suppone che non vi sia alcuna riduzione delle proprietà di trazione delle fibre (80, 134, 137, 139). Questo è il miglior scenario possibile per quanto riguarda le proprietà di trazione delle fibre che mostra il massimo miglioramento della qualità del rCFRP che si potrebbe ottenere preservando le proprietà di trazione della fibra di carbonio durante il processo di riciclo.
- *Caso 3:* il caso 3 non ha un processo di triturazione nella fase di pretrattamento, rispetto al caso 1. Si presume, infatti, che i rifiuti in CFRP con struttura in fibra intrecciata vengano riciclati senza essere sminuzzati. Di conseguenza, i CFRP mantengono una struttura in fibra intrecciata durante tutto il processo di riciclaggio. Successivamente, gli rCF vengono rimpregnati con resina, senza un processo di conversione delle fibre nella fase di post-trattamento. Queste ipotesi sono supportate dalla piena conservazione della struttura delle fibre tessute e dal riutilizzo diretto degli rCF tessuti nella produzione di nuovi compositi in condizioni di laboratorio (139). Simile al caso 2, questo è uno

scenario che mira a mostrare il massimo miglioramento della qualità delle rCFRP mantenendo la struttura delle fibre di carbonio inalterata durante il processo di riciclo.

- *Caso 4*: il caso 4 prevede un processo di riallineamento delle fibre nella fase di post-elaborazione, rispetto al caso 1. Il processo di riallineamento si basa su una tecnica idrodinamica che utilizza l'acqua come fluido vettore (148). A causa della minima interazione fibra-fibra durante il processo di riallineamento, si presume che questo processo influisca solo sull'orientamento delle fibre, mentre non influisce sulle proprietà meccaniche delle stesse. Si presume che questo processo converta le fibre orientate in un tessuto con struttura biassiale delle fibre.
- *Caso 5*: Il caso 5, rispetto al caso 1, utilizza la tecnica della solvolisi ad acqua supercritica (SCW) per recuperare le fibre di carbonio dai rifiuti CFRP nella fase di lavorazione. Si presume che la tecnica di solvolisi SCW provochi una riduzione del 5% sia del modulo di trazione che della resistenza a trazione delle fibre (149, 150).

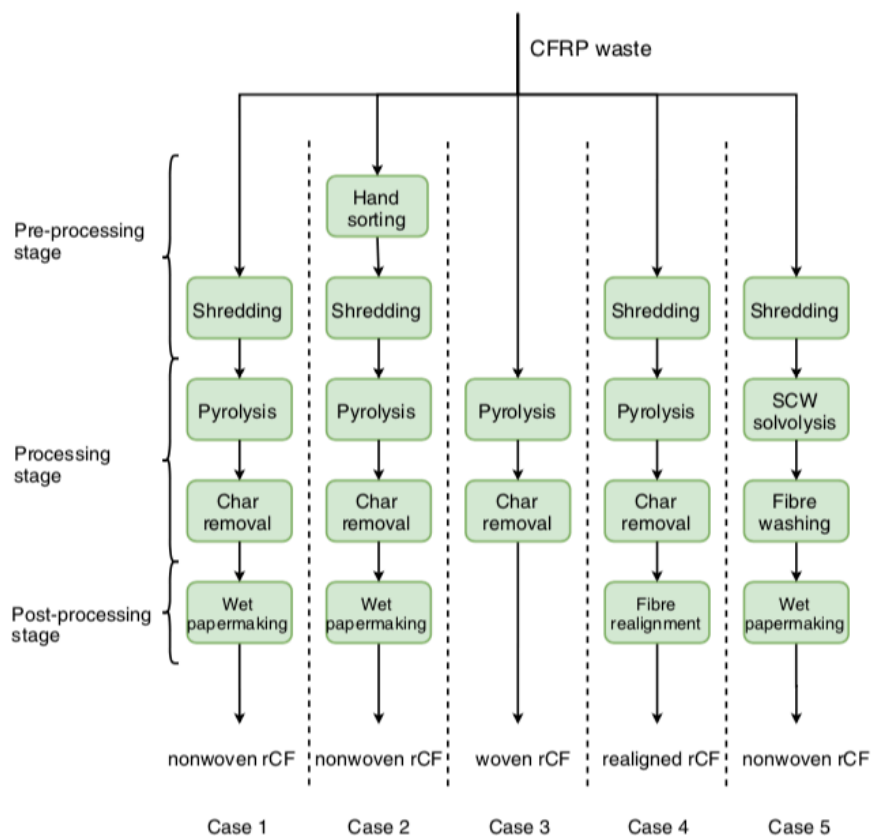


Figura 19- Metodi di produzione rCF nelle fasi di pre-lavorazione, lavorazione e post-lavorazione di ogni caso rCFRP (151)

Proprietà dei componenti ottenuti nei cinque casi

I metodi di produzione delle fibre di carbonio riciclate portano all'ottenimento di un manufatto con qualità variabili. L'indice di selezione del materiale (parametro che indica quanto un materiale è in grado di soddisfare i requisiti di una specifica applicazione, tanto più alto è tanto minore sarà la quantità di materiale necessaria per soddisfare il requisito. Il rapporto tra gli indici di selezione del materiale di due materiali fornisce il fattore di sostituzione del materiale), lo spessore del pezzo e il peso dello stesso in tutti e cinque i casi sono elencati nella Tabella 9. Gli rCFRPs prodotti con i metodi attuali (Caso 1) mostra un indice legato al materiale di 2,18 (Tabella 9). Lo smistamento preliminare dei rifiuti CFRP porta ad un indice del materiale di rCFRP dell'1,8% più alto nel caso 2 rispetto al caso 1, risultato di un miglioramento del 5% del modulo di trazione delle fibre. La struttura delle fibre nel rCFRP vede un netto miglioramento evitando la frantumazione dei rifiuti CFRP nella fase di pretrattamento nel caso 3 e facendo un processo di riallineamento delle fibre nella fase di post-trattamento nel caso 4. L'indice dei materiali in questi due casi mostra un aumento del 10,6% rispetto al caso 1. Ciò è dovuto al fatto che le rCF con una struttura a fibre intrecciate/assiali consentono una maggiore rigidità dei rCFRP, se confrontate con le rCF orientate in modo casuale, come nel caso 1. Nel Caso 5, l'uso della tecnica di solvolisi SCW riduce la resistenza alla trazione delle fibre del 5%, rispetto al 10% della tecnica di pirolisi. Tuttavia, il miglioramento del 5% della resistenza a trazione degli rCFs non cambia la rigidità a flessione del manufatto; quindi l'indice di selezione del materiale è simile al caso 1.

La variazione della qualità di rCFRP si riflette nella variazione del peso minimo del pezzo. I casi 3 e 4, che hanno migliorato la struttura delle fibre, hanno la maggiore diminuzione del peso minimo richiesto, circa il 9% rispetto al caso 1.

| Case | Material | Material selection index | Thickness of roof panel (mm) | Mass of roof panel (kg) |
|------|---|--------------------------|------------------------------|-------------------------|
| 1 | rCFRP (shredding, pyrolysis, papermaking-nonwoven) | 2.18 | 3.85 | 11.1 |
| 2 | rCFRP (sorting, shredding, pyrolysis, papermaking-nonwoven) | 2.22 | 3.79 | 10.9 |
| 3 | rCFRP (pyrolysis, woven) | 2.41 | 3.48 | 10.0 |
| 4 | rCFRP (shredding, pyrolysis, realignment-biaxial) | 2.40 | 3.51 | 10.1 |
| 5 | rCFRP (shredding, SCW solvolysis, papermaking-nonwoven) | 2.18 | 3.85 | 11.1 |
| 6 | vCFRP (with chopped CF SMC) | 2.22 | 3.76 | 10.8 |
| 7 | Hot dip galvanised steel | 0.76 | 2.18 | 31.9 |
| 8 | Aluminium alloy AA6009 | 1.51 | 3.16 | 16.0 |

Tabella 9- Qualità e massa di un pannello per la realizzazione di un tettuccio di automobile BMW i3 in ciascun caso (151)

Fabbisogno energetico della produzione del rCFRP nei cinque casi

Lo smistamento durante la pre-lavorazione e l'uso della solvolisi SCW migliorano le proprietà a trazione delle rCF, ma hanno un impatto diverso sul consumo energetico durante la produzione del rCFRP. Il miglioramento delle proprietà di trazione degli rCF attraverso lo smistamento durante la pre-lavorazione riduce leggermente il consumo energetico della produzione. Nel Caso 2, un miglioramento del 5% del modulo di trazione delle rCFs grazie allo smistamento di pre-lavorazione riduce il peso richiesto del pannello per tetto in rCFRP dell'1,6% rispetto al Caso 1, il che fa risparmiare la stessa percentuale di PED "da culla a tomba" (Tabella 10). Al contrario, l'uso della solvolisi SCW aumenta significativamente il consumo di energia per la produzione di rCFRP. Ciò è dimostrato da un aumento del 169% del PED da "cradle-to-gate" nel caso 5 rispetto al caso 1 (Tabella 10). Questo aumento è dovuto ad un'intensità energetica che è 10 volte maggiore per produrre rCF attraverso la solvolisi SCW rispetto alla pirolisi, a causa del fatto che bisogna processare l'acqua fino allo stato supercritico (152). Per riassumere, il miglioramento del modulo di trazione e della resistenza delle rCF mediante la selezione di pretrattamento ha un impatto minore sull'energia necessaria per la produzione di rCFRP. D'altra parte, lo svantaggio dovuto all'alta intensità energetica della tecnica di solvolisi SCW supera il beneficio di una migliore qualità delle fibre.

Il mantenimento della struttura delle fibre nella fase di pre-lavorazione permette di risparmiare energia sia nella fase di produzione del materiale che in quella di produzione dei manufatti in rCFRP. C'è una riduzione del 55,1% e del 9,5% del consumo energetico nella produzione di rCF e nella produzione di resina epossidica, come mostrato nel caso 3, rispetto al caso 1 (Tabella 10). Questo è in parte attribuito alla riduzione del peso dei componenti grazie ad una maggiore efficienza di rinforzo delle fibre nel caso 3. Inoltre, le rCF che hanno mantenuto una struttura fibrosa non necessitano di ulteriori lavorazioni, come ad esempio, i processi di riallineamento delle fibre, a differenza delle rCF triturate. Un risparmio energetico del 9,5% si ottiene anche nella fase di produzione dei pezzi (Tabella 10), grazie, sempre, alla riduzione del peso del manufatto.

Il processo di riallineamento delle fibre riduce il consumo di energia nella fase di produzione del manufatto, ma aumenta la domanda di energia nella fase di produzione del materiale. Si registra un aumento del 46,2%, circa, della domanda di energia nella produzione di rCF a causa della grande quantità di acqua necessaria per il processo di riallineamento delle fibre (Tabella 10). L'allineamento eseguito sfruttando metodi idrodinamici a umido richiedono tipicamente

una sospensione di fibre in un liquido con un rapporto volume fibre inferiore allo 0,5% per minimizzare l'interazione fibra-fibra (148, 153). L'uso di una grande quantità di liquido vettore induce un elevato consumo di energia primaria. L'aumento della domanda di energia nella fase di produzione del materiale del caso 4 supera il risparmio energetico nella fase di produzione dei pezzi, portando ad un aumento dell'11,4% della domanda totale di energia cradle-to-gate (Tabella 10). In sintesi, entrambi i casi 3 e 4 migliorano la struttura delle rCF, ma il PED totale cradle-to-gate di un pezzo in rCFRP è significativamente diverso (Figura 20). Pertanto, pur raggiungendo lo stesso scopo (miglioramento dell'orientamento delle fibre in questo caso), i processi nelle fasi di pre e post-lavorazione potrebbero avere impatti diversi dal punto di vista energetico.

| Case | Material | Percentage change of PED | | | |
|------|---|--------------------------|------------------------|---------------------|-------------------------|
| | | rCF production | Epoxy resin production | Manufacturing phase | Cradle-to-gate in total |
| 1 | rCFRP (shredding, pyrolysis, papermaking-nonwoven) | - | - | - | - |
| 2 | rCFRP (sorting, shredding, pyrolysis, papermaking-nonwoven) | -1.6% | -1.6% | -1.6% | -1.6% |
| 3 | rCFRP (pyrolysis, woven) | -55.1% | -9.5% | -9.5% | -26.3% |
| 4 | rCFRP (shredding, pyrolysis, realignment-biaxial) | +46.2% | -8.9% | -8.9% | +11.4% |
| 5 | rCFRP (shredding, SCW solvolysis, papermaking-nonwoven) | +457.9% | +0.0% | +0.0% | +169.0% |

Tabella 10- Cambiamento della domanda di energia primaria "da culla a tomba" (PED) in ciascun caso, rispetto allo scenario (110)

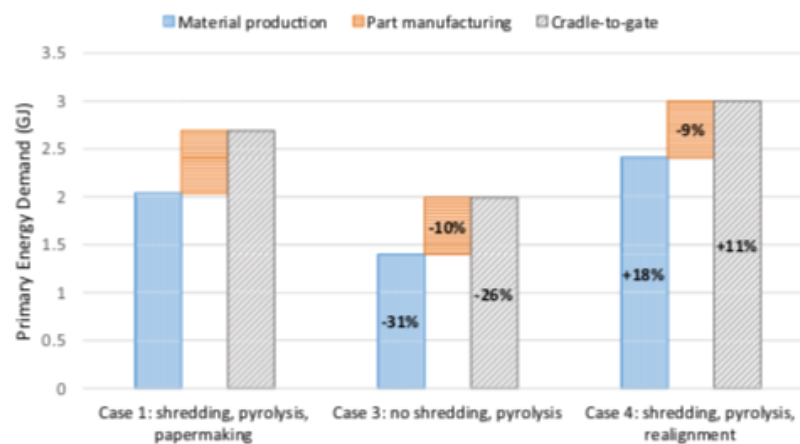


Figura 20- Confronto dell'influenza del miglioramento della struttura delle rCF nella fase di pre-lavorazione (Caso 3) e post-lavorazione (Caso 4) sulla domanda di energia primaria cradle-to-gate (PED) di un pezzo in rCFRP (110)

Confronto tra metodologie differenti

La scelta dei metodi di produzione delle rCF influenza fortemente il confronto tra gli rCFRP e i metalli.

Utilizzando la pirolisi per ottenere delle rCF senza alcun pretrattamento di triturazione (caso 3), la PED della fase di produzione del materiale del pezzo rCFRP è inferiore del 2,8% e del 52,9% rispetto ad un pezzo in acciaio zincato a caldo e ad uno in alluminio AA6009 (Figura 21).

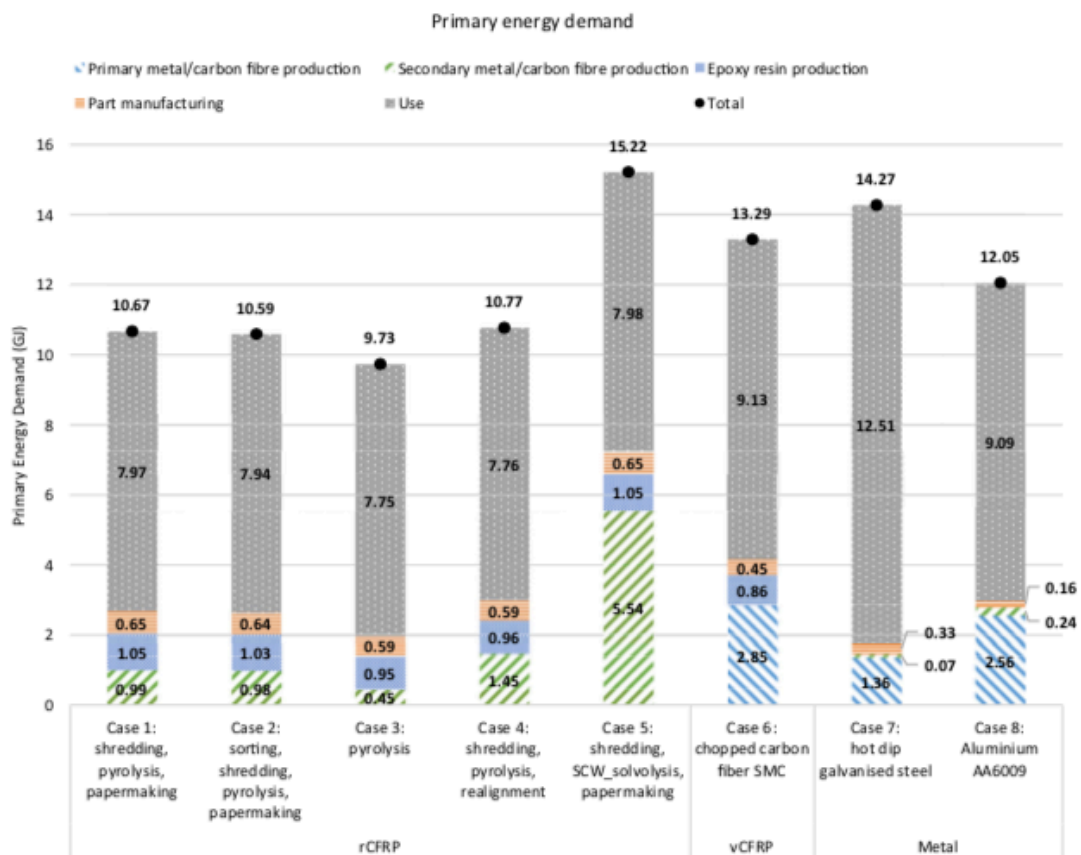


Figura 21- PED nel ciclo di vita di un pezzo in rCFRP, vCFRP, acciaio e alluminio (110)

In questo caso, la domanda di energia nella fase di produzione del materiale è dominata dalla produzione della resina epossidica, al posto delle fibre di carbonio. Al contrario, la produzione di rCF con la tecnica della solvolisi SCW insieme alla produzione di resina epossidica, nel caso 5 consuma 4,6 e 2,2 volte il PED necessario per produrre acciaio zincato a caldo e alluminio AA6009. La fase di produzione dei pezzi di rCFRP in tutti i casi è più impegnativa dal punto di vista energetico rispetto ai casi in cui si utilizza il metallo. Nello scenario attuale (Caso 1), la produzione di pezzi in rCFRP consuma 2 volte l'energia richiesta per la realizzazione del medesimo pezzo in acciaio e 4 volte l'energia richiesta per quello in alluminio (Figura 20). Nel caso 3, dove il peso del pezzo è il più basso tra tutti i casi, il PED nella fase di fabbricazione del pezzo diminuisce di 1,8 volte l'energia necessaria per il pezzo in acciaio e di 3,6 volte l'energia richiesta per quello in alluminio.

Il vantaggio dell'alleggerimento, in particolare dei veicoli, derivante dall'utilizzo di rCFRP ha portato ad una notevole riduzione del PED in fase di utilizzo rispetto all'acciaio o all'alluminio. Il peso dei pezzi in rCFRP si è ridotto del 63-69% rispetto a quelli in acciaio. Dal punto di vista

energetico, il fabbisogno in fase di utilizzo dei manufatti in rCFRP è inferiore del 36-38% rispetto ai manufatti in acciaio e del 12-15% rispetto a quelli in alluminio.

La maggiore riduzione della domanda totale di energia è nel caso 3, dove il risparmio energetico è del 32% e del 19% rispetto all'acciaio e all'alluminio, rispettivamente.

Tuttavia, non vi è alcun vantaggio nell'utilizzo di rCFRP rispetto all'acciaio o all'alluminio, se viene utilizzata ad esempio la tecnica di solvolisi SCW per produrre rCF, in quanto l'impatto ambientale del processo di riciclo sarebbe troppo elevato.

Nella LCA dello stadio EOL il CED, le emissioni e i costi sono tipicamente una somma delle operazioni EOL necessarie per smaltire, o per convertire il componente in un materiale riutilizzabile; come lo smontaggio, la riduzione delle dimensioni, il trasporto, il riciclaggio e la discarica. Il riutilizzo del materiale si traduce in una riduzione della quantità di energia di produzione necessaria, il modo in cui tale riduzione viene gestita, o allocata, può produrre una variazione sostanziale dei risultati.

I vari metodi di riciclaggio della fibra di carbonio hanno impatti diversi sulla qualità dell'rCFRP e sulla domanda di energia per la produzione dello stesso. I metodi di riciclaggio della fibra di carbonio utilizzati nella fase di pretrattamento, lavorazione e post-lavorazione influenzano le proprietà meccaniche e la struttura finale dei rCFRPs. A seconda della qualità delle fibre, la quantità di rCF richiesta per l'applicazione cambia. Di conseguenza, la produzione di rCFRP richiede una quantità diversa di energia.

Le fasi di pre e post lavorazione della produzione di rCF influenzano in modo significativo la qualità e la domanda di energia cradle-to-gate dei rCFRP. I metodi di riciclaggio nella fase di pre e post trattamento hanno un impatto più significativo sulla struttura delle rCF, rispetto ai metodi di riciclaggio nella fase di lavorazione vera e propria. A seconda della scelta dei metodi nella fase di pre e post-trattamento per migliorare la struttura delle rCF, anche l'impatto sulla PED cradle-to-gate di un prodotto rCFRP potrebbe variare in modo significativo. Pertanto, un'attenta selezione e ottimizzazione dei processi coinvolti nelle fasi di pre- e post-processing per migliorare la qualità dell'rCFRP e, contemporaneamente, ridurre il consumo di energia sono cruciali. Le fasi di pre e post-trattamento del riciclaggio delle fibre di carbonio dimostrano un forte impatto sulla produzione di un prodotto in rCFRP. A causa del loro effetto diretto sulla struttura delle fibre, i processi coinvolti nel pretrattamento dei rifiuti CFRP e nel post-trattamento delle fibre di carbonio riciclate (rCF) hanno una grande influenza sulla qualità del rCFRP che si andrà a realizzare.

Un'attenta selezione/ottimizzazione dei processi nella fase di pre- e post-lavorazione è essenziale per ottenere miglioramenti sia nella qualità del rCFRP che nell'efficienza energetica delle fasi cradle-to-gate.

Esaminando la domanda di energia primaria, si evince che il costo energetico della produzione dei rCFRP nei casi da 1 a 4, in quanto direttamente correlati alla domanda di energia, è superiore alla produzione di acciaio ma inferiore a quella dell'alluminio. L'uso della solvolisi (SCW) comporterebbe un costo energetico più elevato rispetto alla pirolisi, come mostrato nel caso 5. Tuttavia, va notato che altri solventi organici, utilizzabili nella solvolisi ad alta temperatura e pressione, come il metanolo e il propanolo, hanno una temperatura e una pressione critica più basse rispetto all'acqua (150). L'ottenimento di questi solventi in forma supercritica richiede meno energia. Inoltre, l'ottimizzazione della tecnica di solvolisi SCW, compresa l'implementazione del recupero di calore e metano dalle acque reflue, ridurrebbe probabilmente la domanda di energia dell'intero processo (154).

Il maggiore potenziale di riduzione del costo energetico è presentato nel caso 3, dove il recupero delle fibre è basato sulla pirolisi. Guardando poi alle future applicazioni dei CFRP nell'industria automobilistica, ad esempio, è probabile che possa avvenire il passaggio dalle resine termoindurenti a quelle termoplastiche, passaggio favorito grazie a una migliore riciclabilità e a tempi di lavorazione più brevi. Va notato che la fase di fine vita dei compositi termoplastici è diversa da quella dei compositi termoindurenti. Le resine termoplastiche potrebbero essere rifuse e riformate in nuovi prodotti, rendendo superflui processi termici o chimici per decomporre la resina.

1.8 Situazione commerciale del riciclo dei CFRP e fibre di carbonio riciclate

Attualmente si trovano diverse aziende che offrono servizi di recupero e riciclo dei CFRP producendo nuovi prodotti commerciabili, in particolare in Europa, USA e Giappone (63, 155). Il processo di piro-gassificazione è attualmente il più utilizzato per il riciclo delle fibre di carbonio, in quanto è uno dei più sviluppati scientificamente e può essere applicato a diversi stadi della produzione di compositi ed è commercialmente praticabile. Nella tabella 11, riportata di seguito, vengono elencati le principali aziende con le loro tecniche di lavorazione e la loro produzione annua.

| Company | Technology | Capacity (ton/year) |
|--|--|---------------------|
| Alpha Recyclage Composites (France) | Steam thermolysis process | 300 |
| Carbon Conversions Inc. (Toyota Tsusho America, US) | Pyrolysis | 2000 |
| CFK Valley Stade Recycling GmbH & Co. KG (Germany) | Pyrolysis | 1000 |
| Curti SpA (Italy) | Pyrolysis | 120 |
| ELG Carbon Fibers (UK) | Pyrolysis | 2000 |
| Hitachi Chemical | Solvolyis | 12 |
| KARBOREK RCF (Italy) | Pyrolysis | 1000 |
| Procotex (Belgium) | Mechanical (Pulling, milling and precision cutting to length) | N/A |
| SGL Automotive Carbon Fibers (US) | Pyrolysis | 1500 |
| Takayasu | Pyrolysis | 60 |
| Toray Industries | Pyrolysis | 1000 |
| University of Manchester (UK) | Mechanical | 20 |
| University of Nottingham (UK) | Fluidized bed | 100 |
| V-Carbon (US) | Solvolyis | 1,7 |

Tabella 11- Principali aziende che si occupano di riciclaggio di CFRPs e le rispettive tecniche utilizzate

Come già accennato, le elevate prestazioni delle fibre di carbonio hanno reso il riciclaggio dei CFRP economicamente redditizio. Questo scenario ha portato, all'inizio del 2019, alla

formazione della prima catena di fornitura tra ELG e Boeing, che permette la diffusione dei materiali compositi CFRP riciclati nell'industria aerospaziale. Il crescente utilizzo dei materiali compositi riciclati nelle automobili da parte di BMW e Volkswagen ha dato un ulteriore contributo a promuovere la redditività economica dei rCFRP nell'industria automobilistica. Con la pressante necessità di creare metodi di riciclaggio dalla massima resa e prestazioni, sono stati sviluppati diverse tipologie di prodotto che utilizzano la fibra di carbonio riciclata, come ad esempio i TNT, tessuti in fibra corta allineati e fili in fibra di carbonio e anche compositi riciclati come ad esempio pellet termoplastici utilizzati nello stampaggio a iniezione, filamenti per la stampa 3D, fogli termoplastici discontinui rinforzati con fibre, ecc. Le aziende, Shocker Composites e R&M International hanno dato un grande contributo per produrre fibre di carbonio riciclate addensate e pellet termoplastici o di fibre di carbonio riciclate.

1.9 Applicazioni e utilizzi delle fibre di carbonio riciclate

Utilizzo per compositi strutturali.

Circa il 40% dei rifiuti in CFRP viene generato durante la fase di produzione (87), una parte di questi, le rifilature di tessuto secco non impregnato, vengono riconvertiti in tessuti non tessuti cuciti e impiegati nei sedili delle automobili o come componenti strutturali nelle cappotte di alcune automobili come la BMW I3 e I8. Le fibre di carbonio possono anche essere utilizzate come rinforzo nelle matrici termoplastiche per realizzare tessuti non tessuti oppure utilizzate per la tessitura prima della pressatura a caldo (156). Ad esempio: *i Chopped dry non-crimp fabrics* sono stati recentemente trasformati in BMC con proprietà meccaniche paragonabili a quelle degli SMC esistenti che utilizzano fibre di carbonio vergini (157); questi materiali in fibra di carbonio riciclata sono particolarmente adatti per applicazioni automobilistiche, edili e per interni di aerei.

Le fibre riciclate dai rifiuti CFRP vengono anche utilizzate in applicazioni che richiedono prestazioni meccaniche meno rigorose, e avranno, quindi, un costo inferiore. La figura 22 mostra uno schema rappresentativo del processo che permette il riutilizzo delle fibre riciclate, partendo da un componente strutturale in CFRP utilizzato nell'industria aerospaziale ad alto costo arrivando all'ottenimento di un componente non strutturale a basso costo (158). Le fibre riciclate e tagliate vengono pressate per formare una parte strutturale automobilistica. Questa parte può essere ulteriormente riciclata per produrre un tessuto non-tessuto, SMC a fibra corta con un contenuto di fibra minore per formare un componente semi-strutturale adatto per applicazioni automobilistiche e marine. Queste fibre corte possono essere ulteriormente

rigenerate e potenzialmente utilizzate come polvere per rinforzare le matrici termoplastiche attraverso lo stampaggio ad iniezione, che non sono adatte per applicazioni strutturali nel settore dei trasporti o nelle automobili.

Seconda generazione dei materiali compositi in fibre di carbonio riciclate

La seconda fase dei processi di recupero e riciclo delle fibre di carbonio consiste nel rimpregnare le fibre con una nuova matrice, come riportato in figura.

Le rCFs sono di solito frammentate e hanno lunghezza corta. Questa riduzione avviene in seguito a tre diversi processi:

- Riduzione delle dimensioni dei rifiuti CFRP prima del recupero
- Rottura delle fibre durante la fase di recupero
- Triturazione delle fibre post recupero

Di seguito sono riportati i principali formati in cui si possono trovare le rCFs:

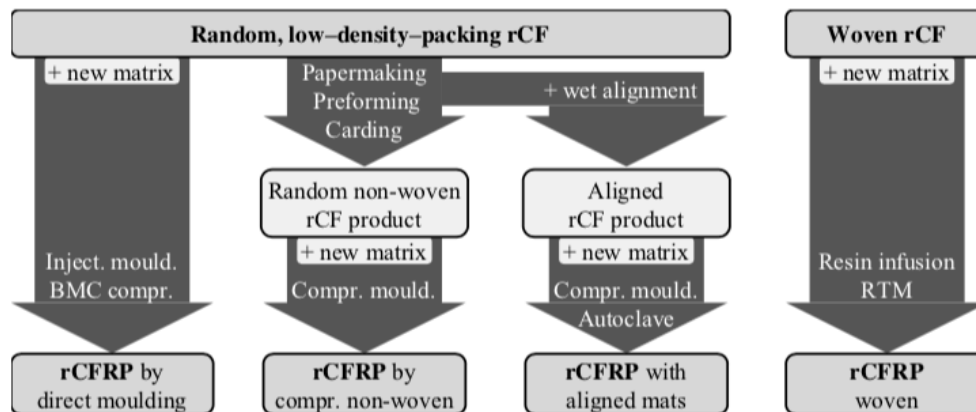


Figura 22- Tipologie di fibre di carbonio riciclate e i rCFRPs corrispondenti (87)

Principali metodi per ottenere un composito con all'interno fibre di carbonio riciclate.

Stampaggio diretto a iniezione. Lo stampaggio a iniezione (IM) e la compressione dei Bulk Moulding Compound (BMC) sono due metodi diretti per rimodellare le fibre di carbonio riciclate in compositi riciclati.

Vantaggi:

- Processi consolidati (159)
- Prestazioni meccaniche compatibili con applicazioni strutturali medio-basse.

Svantaggi:

- Contenuto di fibre molto basso
- Lunghezza delle fibre ridotta (160)

- Lavorazione difficile a causa della forma filamentosa della fibra di carbonio recuperata. (75, 160)

Durante lo stampaggio diretto ad iniezione, una miscela di resina (tipicamente termoplastica) viene aggiunta alle rCFs (corte o macinate) con l'aggiunta di cariche/ additivi (solitamente aggiunti per migliorare l'adesione fibra-matrice) viene precomposta in pellet, che vengono successivamente iniettati in uno stampo (a 10 MPa a 100 MPa) (159).

I BMC, invece, sono prodotti intermedi realizzati miscelando una resina (tipicamente termoindurente), fibre di carbonio riciclate, riempitivi e agenti indurenti; questo premiscelato viene successivamente stampato a compressione (da 3,5 MPa a 35 MPa) in un unico componente (159, 161).

Stampaggio a compressione di prodotti intermedi non tessuti: La produzione e la successiva re-impregnazione di prodotti secchi in tessuti non tessuti con fibre di carbonio riciclate in 2D o 3D (con un rinforzo breve e casuale, Figura 23) è uno dei processi di produzione più utilizzati per gli rCFRP.



Figura 23- Preforma 3D con fibre orientate random(162)

I prodotti secchi in tessuto non tessuto 2D o 3D vengono poi stampati a compressione assieme a strati di resina (75, 163).

Esistono diversi metodi per produrre dei prodotti intermedi secchi non tessuti, tra cui il processo 3-DEP. Si tratta di un processo di preformatura tridimensionale ingegnerizzato, inizialmente applicato alle fibre vergini ma applicabile anche ai prodotti riciclati; il processo consiste nella deposizione delle fibre tagliate (disperse in acqua) su un piano di formatura poroso montato su uno strumento di deposizione, attraverso l'applicazione del vuoto (MIT 2010). I movimenti multipli dello strumento di deposizione permettono la produzione di parti 3D complesse, con posizionamento e orientamento controllato delle fibre, se necessario. (162, 164).

Vantaggi:

- Processi che richiedono solo piccoli adattamenti (165)

- Processi ampiamente utilizzati per rCFRP e ben documentati
- Proprietà meccaniche paragonabili ai materiali strutturali vergini (166, 167)
- Potenziale applicazione nell'industria automobilistica e aeronautica (162, 168)

Svantaggi:

- Danneggiamento della fibra durante lo stampaggio a compressione (166, 169)
- Mercato concorrenziale dominato da materiale relativamente economici (168)

Allineamento delle fibre: l'allineamento delle fibre (Figura 24) è un punto chiave per migliorare le prestazioni meccaniche dei compositi prodotti con rCF discontinue (170): non solo le proprietà meccaniche del composito migliorano lungo la direzione preferenziale delle fibre, anche le pressioni di stampaggio per la fabbricazione sono più basse (Figura 25) e le interazioni fibra-fibra più omogenee (160, 169).



Figura 24- Tessuto 2D allineato (87, 171)

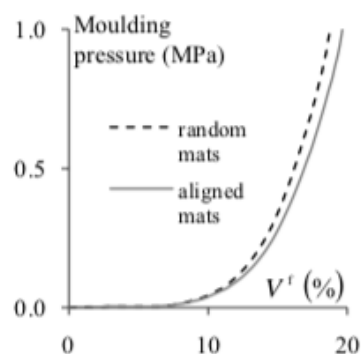


Figura 25- Pressione di stampaggio richiesta per un tessuto 2D (87, 160)

Vantaggi:

- Miglioramento uniassiale delle proprietà meccaniche (160, 169)
- Possibilità di personalizzare il lay-up dei laminati rCFRP.
- Potenziale per preservare la lunghezza delle fibre e ottenere frazioni di rinforzo più elevate (160, 172)

Svantaggi:

- Necessità di un allineamento quasi perfetto per migliorare significativamente la capacità di impacchettamento (160)
- Necessità di un sostanziale sviluppo dei processi (160, 172)

Tessuto rCFRP: poiché alcuni processi di riciclaggio possono preservare la struttura di rinforzo dai rifiuti, è possibile recuperare la trama strutturale da tessuti di grandi dimensioni, ad esempio rotoli pre-preg obsoleti, fusoliere di aerei EOL o scarti pre-preg da grandi componenti; rimpregnando (ad esempio attraverso lo stampaggio a trasferimento di resina (RTM) o l'infusione di resina) i tessuti con trama riciclati si ottengono i tessuti rCFRP. Con i processi di re-impregnazione attualmente disponibili, il modulo e la resistenza potrebbero teoricamente raggiungere, rispettivamente, più di 70GPa e 700 MPa.

Vantaggi:

- Architettura strutturata con fibre continue e alto contenuto di rinforzo
- Semplicità dei processi di produzione
- Dimostratori applicabili già prodotti

Svantaggi:

- Applicabilità attualmente ridotta ai rotoli pre-preg EOL
- Realizzazione sperimentale di proprietà meccaniche teoriche ancora da misurare

Di seguito è riportata una tabella che riassume le proprietà meccaniche dei compositi in fibra riciclata in funzione del metodo di produzione utilizzato.

| Process | Manufacturer ^(*) | Matrix | V^f (%) | E_T (GPa) | X_T (MPa) | U_{imp} (kJ/m ²) |
|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------|--------------|-------------------|--------------------|-----------------------------------|
| Mechanical recycling | Takahashi et al. (2007) | PP | 24 | 21 ^(a) | 101 ^(a) | |
| | Ogi et al. (2007) | ABS | 24 | 12 | 102 | 19 |
| Injection moulding | Wong et al. (2007a) | PP ^(b) | 19 | 16 | 126 | 27 |
| | Connor (2008) | PC | 16 | 14 | 124 | |
| BMC compr. | Turner et al. (2009) | EP ^(c) | 10 | 20 | 71 | 8 |
| Compr. mould. of non-woven products | Wong et al. (2009a) | EP | 30 | 25 | 207 | |
| | Nakagawa et al. (2009) ^(d) | UP | 16 | 5.5 | 90 | |
| | Janney et al. (2009) | EP | 34 | 23 ^(e) | 400 ^(e) | |
| Compr. mould. of alig. mats | Turner et al. (2009) | EP | 44 | 80 | 422 | 35 |

Tabella 12- Proprietà meccaniche dei CFRP riciclati prodotti attraverso diversi processi (87)

V^f → Frazione volumetrica d fibra

E_T → Modulo elastico di Young

X_T → Forza elastica uniassiale

U_{imp} → Energia assorbita durante l'impatto

Una delle applicazioni più promettenti per i rCFRP è il loro utilizzo come componenti strutturali (75, 170, 173). Sebbene attualmente esistano applicazioni non strutturali per le fibre di carbonio riciclate, ad esempio materiali da costruzione, schermature elettromagnetiche, dischi freno a matrice ceramica ad alte prestazioni, celle a combustibile (75, 171, 174, 175), le applicazioni strutturali sfrutterebbero appieno le prestazioni meccaniche delle fibre, aumentando così il valore finale dei prodotti riciclati.

L'industria aeronautica è particolarmente interessata a incorporare i CFRP negli interni degli aerei (168, 173), a condizione che i materiali siano tracciabili e le loro proprietà siano compatibili con l'utilizzo del materiale composito (cosa che può essere facilmente ottenuta quando la materia prima è costituita da rifiuti di fabbricazione).

C'è anche la possibilità di produrre componenti automobilistici con rCFRP, non solo per motivi tecnici o economici, ma anche di impatto ambientale. Attualmente, i prodotti strutturali con gli rCFRP sono destinati prevalentemente all'industria aeronautica o automobilistica; anche altri mercati sono stati identificati, come l'industria delle costruzioni, gli articoli sportivi e per la casa e le turbine eoliche (75, 166). La Tabella fornisce una panoramica completa delle potenziali applicazioni per diversi tipi di rCFRP; vengono anche presentate delle specifiche applicazioni attualmente ottenute con materiali vergini, per consentire un confronto diretto per quanto riguarda i metodi di produzione e le proprietà meccaniche.

Table 9: Potential structural applications for rCFRPs.

| Type of rCFRP ^(*) | Possible processes | | Foreseen markets for rCFRP | Examples of current solutions with virgin materials | | | |
|------------------------------|---|---|--|---|---|--|--|
| | Recycling (see Table 2) | Manufacturing (see Table 4) | | Component | Material ^(†) | E_T (GPa) | X_T (MPa) |
| Reinforced TP | <ul style="list-style-type: none"> ○ Pyrolysis ○ Fluid. bed ○ Chemical | <ul style="list-style-type: none"> ○ Injection moulding ○ C. mould. non-woven mats | <ul style="list-style-type: none"> ○ Automotive semi-structural parts ○ Construction materials ○ Leisure and sports goods | <ul style="list-style-type: none"> · Car dashboard⁽¹⁾ · Car underbody shielding⁽²⁾ · Plywood replacement⁽³⁾ · Swimming goggles⁽⁴⁾ | <ul style="list-style-type: none"> GF+PP GF+PP GF+PP CF+PA | <ul style="list-style-type: none"> 5.3 4.5 15 | <ul style="list-style-type: none"> 100 60 200 |
| Low-reinforced TS | <ul style="list-style-type: none"> ○ Pyrolysis ○ Fluid. bed ○ Chemical | <ul style="list-style-type: none"> ○ BMC compression ○ C. mould. non-woven mats | <ul style="list-style-type: none"> ○ Automotive semi-structural parts ○ Equipment housing | <ul style="list-style-type: none"> · Car door panel⁽⁵⁾ · Carburator housing⁽⁶⁾ · Car headlamp reflectors⁽⁷⁾ · Fridge handler⁽⁸⁾ | <ul style="list-style-type: none"> GF+UP GF+UP GF+UP GF+UP | <ul style="list-style-type: none"> 14 13 12^(a) 12^(a) | <ul style="list-style-type: none"> 36 37 48 44 |
| Medium-reinforced TS | <ul style="list-style-type: none"> ○ Pyrolysis ○ Fluid. bed ○ Chemical | <ul style="list-style-type: none"> ○ C. mould. non-woven mats | <ul style="list-style-type: none"> ○ Automotive non-critical structures ○ Aircraft interiors | <ul style="list-style-type: none"> · Car rear wing⁽⁹⁾ · Car decklid⁽¹⁰⁾ · Aircraft seat structure⁽¹¹⁾ · Aircraft overhead bin⁽¹¹⁾ | <ul style="list-style-type: none"> CF+VE GF+un. Al 2024 GF+PF | <ul style="list-style-type: none"> 27^(b) 12 73^(c) 20 | <ul style="list-style-type: none"> 152^(b) 120 469^(c) 167 |
| Aligned TS | <ul style="list-style-type: none"> ○ Pyrolysis ○ Chemical | <ul style="list-style-type: none"> ○ C. mould. aligned mats ○ Lay-up of aligned pre-pregs | <ul style="list-style-type: none"> ○ Automotive non-critical structures ○ Aircraft interiors ○ Wind turbine non-critical structures | <ul style="list-style-type: none"> · Car roof shell⁽⁹⁾ · Wind turbine non-critical layers⁽¹²⁾ | <ul style="list-style-type: none"> CF+EP GF+EP | <ul style="list-style-type: none"> 31^(b) 22 | <ul style="list-style-type: none"> 234^(b) 367 |
| Woven TS | <ul style="list-style-type: none"> ○ Pyrolysis (pre-preg rolls) | <ul style="list-style-type: none"> ○ Resin infusion ○ RTM | <ul style="list-style-type: none"> ○ Automotive structures ○ Wind-turbine structures | <ul style="list-style-type: none"> · Car body panels⁽⁹⁾ · Wind turbine critical layers⁽¹²⁾ | <ul style="list-style-type: none"> CF+EP GF+EP | <ul style="list-style-type: none"> 53^(b) 38 | <ul style="list-style-type: none"> 450^(b) 711 |

(*) Key for Type of rCFRP: TP: thermoplastic matrix; TS: thermosetting matrix.

(†) Key for Materials: GF: glass fibre; PP: polypropylene; CF: carbon fibre; PA: polyamide; UP: unsaturated polyester; VE: vinyl ester resin; un.: unknown; Al: aluminium; PF: phenolic resin; EP: epoxy resin.

(1) Borealis 2009; (2) Quadrant 2007; (3) Quadrant 2010; (4) Blueseventy 2010; (5) Menzolit 2004a; (6) Menzolit 2004b; (7) BMCI 2010a; (8) BMCI 2010b; (9) Lexus 2009; (10) Menzolit 2008; (11) Wong et al. 2007b; (12) Kong et al. 2005.

(a) Flexural property.

(b) Calculated from specific properties, assuming same density as rCFRPs under comparison.

(c) Aluminium is $\approx 2 \times$ denser than rCFRPs under comparison.

Tabella 13- Potenziali applicazioni strutturali dei CFRPs (87)

2.0 Principali aziende protagoniste nel mercato delle fibre di carbonio riciclate classificate in base alla produzione interna

- *ELG (176)*

ELG carbon fibre gestisce il primo e il più grande impianto al mondo per il recupero delle fibre di carbonio a Coseley, West Midlands, nel Regno Unito. ELG può produrre più di 1000 tonnellate l'anno di fibre di carbonio riciclate, le quali mantengono il 95% della resistenza e il 99% del modulo se confrontate con le fibre vergini.

L'obiettivo della compagnia è ottimizzare il processo di piro-gassificazione, sviluppare e industrializzare le tecnologie di conversione per la produzione di prodotti in fibra di carbonio riciclata che possono essere reintrodotti nel campo dei compositi industriali. I prodotti di questa compagnia sono disponibili con buone qualità e in grandi volumi per soddisfare le esigenze dei grandi progetti industriali.

ELG produce una gamma diversificata di materiali a base di fibra di carbonio riciclata. Le fibre riciclate provengono sia dagli scarti di produzione che dai compositi a fine vita attraverso un processo di pirolisi brevettato e poi convertite in intermedi pronti per l'uso nell'industria dei compositi. Questa compagnia produce principalmente quattro tipologie di fibre di carbonio riciclate:

- Le fibre macinate sono prodotte in diverse varianti e sono adatte per rivestimenti epossidici, stampaggio ad iniezione termoplastica e applicazioni di compounding.
- Produzione di una vasta gamma di TNT (tessuti non tessuti). Questi prodotti sono poi lavorati per processi a stampo chiuso o per la produzione di materiali preimpregnati o SMC.
- Pellets di fibre di carbonio riciclate utilizzati per rinforzare matrici termoindurenti e termoplastiche.
- Fibre di carbonio tagliate utilizzate per formare compositi termoplastici e termoindurenti di stampaggio.

Di seguito (Figura 26) viene spiegato il sistema ELG Carbon Fibre per la denominazione dei suoi prodotti. I principali prodotti realizzati sono tessuti non tessuti di fibra di carbonio (M), tessuti non tessuti termoplastici (TM), Fibre di carbonio tagliate random (C), Standard Chopped Tow (CT), Oversized chopped tow (CT+), Pellets di fibra di carbonio (MB), Fibre di carbonio macinate (MF). I prodotti TM vengono così definiti perché ottenuti tramite miscelazione di fibre di carbonio e fibre polimeriche termoplastiche quali, ad esempio, polipropilene, poliammide 6 e 6,6, PET e PPS.








| | | |
|------------|-----------------------------|--|
| M | Carbon fibre nonwoven mat |  |
| TM | Thermoplastic nonwoven mat |  |
| C | Random chopped carbon fibre |  |
| CT | Standard chopped tow |  |
| CT+ | Oversized chopped tow |  |
| MB | Carbon fibre masterbatch |  |
| MF | Milled carbon fibre |  |

Figura 26- Classificazione dei prodotti (176)

Per quanto riguarda le fibre di carbonio, ELG, fornisce una loro classificazione sulla base del modulo, della resistenza e della fonte dalla quale derivano (Figura 27):

| Modulus (GPa) | | Strength (GPa) | | Source | |
|---------------|-----------------------------|----------------|-----------------------|----------|--------------------------------|
| SM | Standard: to 270 | 23 | UTS between 2 & 3 GPa | D | Dry fibre, still with sizing |
| IM | Intermediate: 270 < E < 330 | 34 | UTS between 3 & 4 GPa | R | Desized dry fibres |
| HM | High: 330 < E < 460 | 45 | UTS between 4 & 5 GPa | P | Fibres recovered from pre-preg |
| UM | Ultra-high: over 460 | 56 | UTS between 5 & 6 GPa | L | Fibres from cured waste |
| | | 67 | UTS between 6 & 7 GPa | | |

Figura 27- Classificazione delle fibre di carbonio riciclate sulla base del modulo, della resistenza e della fonte (176)

Le principali collaborazioni di ELG riguardano il settore automobilistico, ferroviario ed aerospaziale:

- Settore automobilistico: ELG carbon fibres si concentra sulla fornitura di soluzioni in fibra di carbonio a basso costo per la produzione automobilistica, ottenendo enormi vantaggi ambientali ed economici con la realizzazione su larga scala
- settore ferroviario: la leggerezza richiesta dall'industria ferroviaria rappresenta un enorme mercato per le fibre di carbonio riciclate. L'industria ferroviaria richiede, infatti, strutture leggere a basso costo che offrono anche flessibilità di progettazione, tempi di installazione ridotti e bassa manutenzione, per tali ragioni i materiali compositi sono una scelta interessante in questo settore. Mentre i materiali compositi in fibra di vetro sono già ben utilizzati ampiamente nelle parti esterne e negli interni, l'uso della fibra di carbonio è stato limitato a causa del costo elevato delle fibre di carbonio vergini. L'utilizzo di materiali compositi in fibre di carbonio riciclate fornisce una notevole riduzione del peso della struttura con conseguente risparmio di carburante. Allo stesso tempo diventa possibile aumentare il carico utile e ridurre i danni alle infrastrutture.
- Settore aerospaziale: l'adozione, per ingenti produzioni, dei compositi in fibra di carbonio è iniziata negli anni '70 e '80 e rimane uno dei maggiori consumatori, sul mercato, di fibra di carbonio vergine. Le fibre di carbonio riciclate non sono ancora utilizzate nel settore aerospaziale, la gamma di prodotti offerti da ELG, e in particolar modo i tessuti non tessuti termoplastici, offrono l'opportunità di chiudere con

successo il cerchio con soluzioni di alleggerimento a basso costo sia per gli utensili aerospaziali che per altre parti come sedili, stivaggi aerei, carenature e chiusure.

- *Carbon Conversions Inc (177)*

Negli Stati Uniti, Carbon Conversions Inc. (Lake City, SC, US) impiega la pirolisi per trattare l'intero flusso di rifiuti compositi provenienti da vari mercati, come gli scarti di fibre secche (da tessuti, rifilatura, trecciatura), i rifiuti non polimerizzati preimpregnati, gli scarti di protrusione e alcune parti provenienti da fonti commerciali aerospaziali, ricreative e industriali giunti a fine vita.

- **Chopped fiber.** Le fibre tagliate sono disponibili in lunghezze che vanno da 1/8 a 1 pollice, più spesso utilizzate nei processi di compounding termoplastico e di stampaggio a iniezione per applicazioni che spaziano dal settore automobilistico, all'elettronica e agli articoli sportivi. Sono disponibili chopped fiber ad alta resistenza, o con modulo intermedio o fibre chopped bulk.
 - **Non- woven mat.** Il tessuto non tessuto è ricavato da fibre disposte in modo casuale. Si ha una buona riduzione di peso e di costi nei processi di stampaggio ad iniezione, nella realizzazione di pre-preg e nello stampaggio a compressione. Carbon conversions realizza tessuti non tessuti usando 100% di fibre di carbonio riciclate o mescolate con fibre termoplastiche.
- *CFK Valley Stade Recycling GmbH & Co (178)*

CFK Valley Stade Recycling GmbH & Co. KG (Wischhafen, Germania), fa parte del Gruppo Karl Meyer, ed è la più grande azienda di riciclo di materiali compositi d'Europa che sfrutta il processo di pirolisi, e raccoglie i flussi di rifiuti provenienti dal settore automobilistico, aerospaziale e sportivo giunti a fine vita. L'azienda partner di CFK Valley Recycling all'interno della Karl Mayer AG, CarboNXT (Wischhafen, Germania), distribuisce le fibre riciclate come prodotti tritati e macinati, oltre a tessuti non tessuti (Figura 28). L'azienda identifica i flussi di rifiuti in entrata e, a seconda della domanda dei clienti, può produrre semilavorati riciclati personalizzati, con tre diverse tecniche brevettate per il re-sizing delle fibre.

Si ha un primo stadio di preselezione che consiste nella frantumazione e selezione dei materiali in base al tipo di fibra e allo stato di lavorazione: scarti secchi di fibra di carbonio, materiali prepeg, parti a fine vita.

Segue, poi, il trattamento di pirolisi che è un trattamento termico ad esclusione dell'ossigeno al fine di recuperare completamente le fibre di carbonio puro mediante l'ossidazione termica dei gas di pirolisi. Infine, si ha un trattamento della superficie delle fibre pulite ottenute e una lavorazione delle stesse per ottenere modelli "tagliati" e "fresati". Spesso la fibra di carbonio riciclata fresata viene utilizzata come riempitivo per i paraurti posteriori e anteriori in poliuretano (PU) della nuova Mercedes AMG GTC roadster.

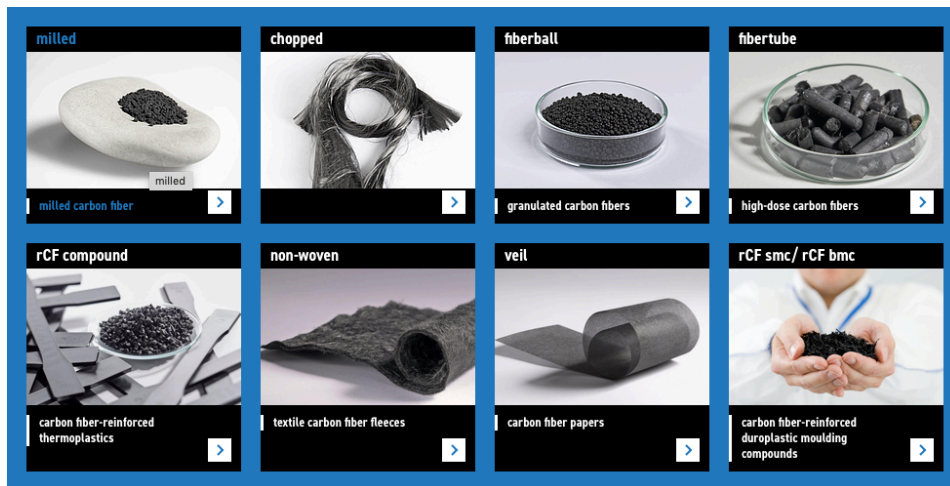


Figura 28- Principali prodotti realizzati da Carbonxt (179)

Principali prodotti e progetti sul mercato

Cafibo(180)

Il progetto nasce dall'azienda Magma Structures, un'azienda in Portsmouth (UK) che progetta soluzioni innovative in materiali compositi per i settori marittimi, dei trasporti e della difesa. Con l'obiettivo di rispondere alla richiesta dell'industria ferroviaria di produrre strutture il più possibile economiche e leggere, le quali offrano allo stesso tempo, una bassa manutenzione e dei tempi di installazione ridotta, Magma Structures sta attualmente collaborando con ELG carbon fibre come partner principale, col fine di realizzare dei carrelli con un peso ridotto del 50 %. L'esigenza dell'industria ferroviaria nasce dall'evidenza che i principali fattori coinvolti nei danni ai binari sono anche dovuti al peso dei treni e dei vagoni.

I carrelli sono autocarri di 4 o 6 ruote che supportano il veicolo ferroviario e forniscono trazione e frenata, solitamente ciascun veicolo ferroviario ha due carrelli uno vicino ad entrambe le estremità. Il carrello è realizzato principalmente con materiale composito in fibra di carbonio riciclata nelle parti strutturali, con un supplemento di materiali compositi in fibre di carbonio

vergini nelle parti che richiedono una maggiore resistenza o rigidità in quanto maggiormente sottoposti a sollecitazioni.

ELG Carbon Fibre ha confrontato la resistenza al taglio interfacciale, parametro fondamentale per le prestazioni e la durata di un materiale composito, sia di una resina epossidica rinforzata con fibre di carbonio vergini che riciclate constatando che i due rinforzi sono assolutamente paragonabili. La resina epossidica rinforzata con fibra di carbonio riciclata, selezionata per il carrello ferroviario, dimostra una resistenza alla trazione paragonabile a quella dell'acciaio del telaio del carrello. (Il consorzio ha scelto la resina epossidica per la sua adattabilità, la durata e le ben note proprietà meccaniche).

Un chilogrammo di composito rinforzato con fibra di carbonio in genere sostituisce 3 chilogrammi di acciaio in un'applicazione strutturale, quindi, considerando che il tipico carrello ferroviario in acciaio con raccordi pesa circa 1.500 chilogrammi, ci si può aspettare che la leggerezza riduca sostanzialmente i costi di viaggio delle automotrici ferroviarie.

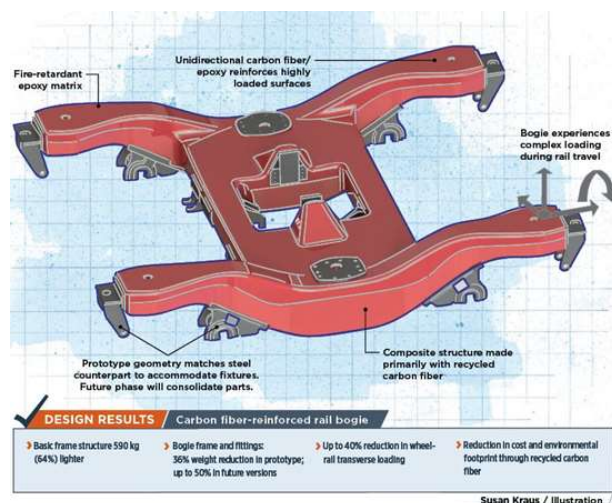


Figura 29- Cafibo(180)

INEOS AC75

ELG Carbon Fibre (Coseley, U.K.) è partner del team britannico INEOS Team UK; i materiali in fibra di carbonio riciclata di ELG saranno utilizzati nella produzione dell'imbarcazione AC75 che gareggerà ad Auckland nel 2021.

ELG è fornitore tecnico di INEOS Team UK dal 2018 e, secondo quanto riferito, ha lavorato 1.000 chilogrammi di scarti di produzione in fibra di carbonio e parti giunte a fine vite per i Challenger britannici.

ELG trasforma le fibre riciclate di INEOS team in prodotti macinati e tagliati per realizzare compound termoindurenti e termoplastici e tessuti non tessuti. Questi, poi, sono stati utilizzati nella produzione di due culle per sostenere l'AC75 durante il transito, così come gli stampi dello scafo e del ponte della barca (181).

Recycled carbon chair (182)

Marleen Kaptein si è impegnata in una collaborazione per un designer di mobili che collabora con il centro aerospaziale olandese (NLR). L'organizzazione le ha dato accesso a un robot di posizionamento delle fibre in grado di stampare nastri di carbonio sottili ma resistenti in tutte le direzioni. Questi nastri si fondono mentre si raffreddano, formando una superficie forte ma leggera. La macchina è normalmente utilizzata per la produzione di componenti strutturali per l'industria aerospaziale. Kaptein ha utilizzato questa tecnica di fabbricazione innovativa su piccola scala per creare mobili. La macchina stampa il sottile sedile e lo schienale della sedia. Il telaio è realizzato in fibra di carbonio riciclata da scarti di taglio dell'industria automobilistica e aerospaziale. Questa particolare sedia di design viene venduta ad un prezzo di 800€.



Figura 30- Recycled carbon chair (182)

Compositi biodegradabili a base di poli acido L-lattico e fibra di carbonio riciclata

Si tratta della sintesi di nuovi materiali compositi biodegradabili a base di poli acido L-lattico (PLLA) e fibra di carbonio riciclata (rCFs) realizzati mediante estrusione. Le fibre di carbonio riciclate si ottengono mediante il processo a letto fluido vengono poi trattate con un agente di

sizing a base di silano per migliorare l'adesione interfacciale tra rCFs e PLLA. Dalla caratterizzazione di questi nuovi materiali compositi si evince che:

la morfologia delle superfici di frattura mostra che le fibre di carbonio riciclate, sono disperse omogeneamente nella matrice PLLA e presentano una buona interazione interfacciale. Le indagini sui comportamenti di cristallizzazione e sulla cinetica hanno dimostrato che le fibre di carbonio riciclate agiscono come agente di nucleazione per la cristallizzazione del PLLA. Infine, il tasso di cristallizzazione e la densità di nucleazione della matrice PLLA sono stati notevolmente migliorati grazie all'effetto nucleante eterogeneo delle fibre riciclate. I compositi a base di PLLA realizzati in RCFS possono essere utilizzati come materiali biodegradabili a basso costo per diverse applicazioni.(183)

Asfalti drenanti

I ricercatori del *Dipartimento di Ingegneria Civile* della *Washington University* hanno dimostrato di poter rinforzare notevolmente le pavimentazioni permeabili aggiungendo, alla miscela tradizionale, del materiale riciclato in fibra di carbonio. Il metodo di riciclaggio brevettato non richiede l'uso di ingenti quantità di energia o l'utilizzo di altre sostanze chimiche, un fattore critico per il riciclaggio dei materiali di scarto a differenza delle pavimentazioni impermeabili utilizzate oggi per la maggior parte delle strade e dei parcheggi, quelle permeabili consentono all'acqua piovana di defluire attraverso la sua matrice e filtrare liberamente nel sottosuolo. A causa delle crescenti preoccupazioni in merito alle sempre più frequenti inondazioni delle aree urbane e agli stretti requisiti per il controllo del deflusso delle acque piovane, diverse realtà hanno provato a utilizzare il calcestruzzo permeabile, invece di quello tradizionale, per realizzare le pavimentazioni di parcheggi, aree di sosta, strade a basso traffico e anche strade principali. Un esempio di facile rimando è quello di alcuni tratti dell'Autostrada Adriatica A14, che Autostrade per l'Italia sta dotando di asfalti drenanti. Questa tipologia di pavimentazione però, poiché è molto porosa, non è resistente come l'asfalto tradizionale, che rimane quello largamente utilizzato sulle strade principali. Da qui l'idea di provare ad utilizzare gli scarti della fibra di carbonio per aumentare le performance di questo materiale. I ricercatori hanno aggiunto scarti di fibra di carbonio, ricevuti dagli impianti di produzione di Boeing, al loro mix di calcestruzzo permeabile, i pezzi finiti sono stati poi rifiniti tramite fresatura meccanica. Le fibre di carbonio hanno notevolmente aumentato sia la durata che la resistenza del calcestruzzo permeabile (181).



Figura 31- Asfalto drenante (176)

BMW i3

La BMW ha realizzato il primo modello di una gamma di veicoli ad azionamento elettrico e ibrido che promette di rivoluzionare il mondo dell'auto e il suo rapporto con i materiali. La cellula dell'abitacolo è interamente realizzata in materiale composito rinforzato con fibre di carbonio (CFRP), parzialmente a vista, ad un telaio in alluminio. Questa struttura leggera compensa il maggior carico degli accumulatori e garantisce un peso a vuoto di soli 1.195 chilogrammi, in linea con quello di una vettura tradizionale, a pieno serbatoio. L'utilizzo di **CFRP** per l'abitacolo ha consentito di eliminare i montanti B, rendendo più agevole l'accesso ai passeggeri. Non solo: la struttura della scocca consente di produrre l'elemento finale della coda in plastica rinforzata con fibre di vetro che, rispetto alla soluzione tradizionale in lamiera di acciaio, offre una riduzione di peso del 30 per cento. La cellula in composito, grazie alla sua rigidità, assicura ai passeggeri uno spazio di sopravvivenza intatto.

Per garantirsi l'approvvigionamento di materie prime, BMW ha avviato a Moses Lake (USA), in joint venture con **SGL Group**, un impianto per la produzione di fibre di carbonio, costato 72 milioni di euro. Avviato nel 2011, ospita due linee, ognuna con una capacità produttiva di 1.500 tonnellate annue. La tessitura e l'impregnazione delle fibre avviene nell'impianto di Wackersdorf, in Germania, anche questo gestito insieme SGL, dove sono stati investiti 20 milioni di euro. I singoli componenti in fibra di carbonio vengono invece stampati negli stabilimenti di Landshut e Lipsia, con processi sviluppati per la produzione automatizzata e in grande serie. Da qualche anno, a Landshut vengono prodotti i tetti dei modelli BMW M3 e M6 nell'ambito di una produzione industriale di compositi in fibra di carbonio. A Lipsia, la produzione industriale di componenti in composito avviene con stampaggio a trasferimento di resina (**RTM**) partendo dai materiali provenienti da Wackersdorf: questi vengono prima riscaldati, poi preformati quindi assemblati in strutture più grandi e, infine, sovrastampati con la resina. Nella produzione delle fibre di carbonio a Moses Lake (USA), l'energia utilizzata è

100% rinnovabile, ottenuta da centrali idroelettriche. BMW ha anche messo a punto processi di **separazione e riciclo** dei materiali compositi che interessano i componenti auto a fine vita; una delle tecniche utilizzate per separare la fibra dalla resina è la pirolisi. In questo modo, circa il dieci per cento della fibra di carbonio utilizzata per la BMW i3 proviene da riciclo, con benefici ambientali ed economici. Un pezzo realizzato con fibre riciclate è il guscio del divanetto posteriore. Quando non è possibile impiegare i materiali in linea, le fibre o il composito vengono sminuzzati e riutilizzati in molti settori anche al di fuori dell'industria automobilistica, come nell'industria tessile, oppure in quella elettronica. La BMW i3 è commercializzata con un prezzo di listino che in Italia dovrebbe aggirarsi sui 36mila euro.



Figura 32- BMW i3 (181)

2. SCOPO

I materiali compositi rinforzati con fibre di carbonio (CFRP) sono materiali utilizzati in diversi campi di applicazione, quali l'industria aerospaziale, automobilistica, dei trasporti e dello sport, nonché nel settore medico (61). Il recente aumento della domanda di CFRP è dovuta alle loro eccezionali proprietà meccaniche quali l'elevata resistenza specifica, l'elevata rigidità specifica, la bassa densità, la loro multifunzionalità e la flessibilità di progettazione (61). In base agli obiettivi di riduzione delle emissioni di CO₂ ed alla correlata necessità di alleggerire le strutture dei veicoli, è previsto che la domanda globale di compositi continuerà a crescere con un tasso annuo (CAGR) di circa il 6%, e un mercato totale che passerà da 26 miliardi di dollari nel 2018 a 41,4 miliardi di dollari nel 2025 (61). La rapida crescita nell'utilizzo dei CFRP nei settori industriali esistenti ed emergenti comporta grandi sfide ambientali rispetto alla gestione dei rifiuti, in particolar modo rispetto alla gestione degli scarti generati durante la produzione di compositi (fino al 40%) e i prodotti CFRP giunti a fine vita. Si prevede, infatti, che i rifiuti CFRP globali aumenteranno a 20 kt all'anno entro il 2025 (62). È inoltre degno di menzione il fatto che il processo di produzione di fibre di carbonio è fortemente energivoro, con consumi nell'ordine di circa 198~595 MJ/kg (63). È quindi fondamentale sviluppare tecniche di gestione dei rifiuti e di riciclo economicamente sostenibili per i CFRP. Il riciclo delle fibre di carbonio ha quindi l'obiettivo di ridurre significativamente il potenziale impatto ambientale legato ai loro processi produttivi. La ricerca e l'industria si stanno attualmente orientando verso il concetto di *economia circolare*, ossia un sistema industriale finalizzato al riutilizzo, alla rigenerazione e al riciclo dei prodotti a fine vita (EOL). Nell'ottica di identificare una metodologia per smaltire e riciclare i rifiuti dei settori sopracitati, il lavoro della presente tesi di laurea sperimentale ha tentato di ottimizzare il processo di piro-gassificazione, già studiato, come metodo di recupero, dal gruppo di ricerca del Dipartimento di Chimica Industriale dove è stata svolto il lavoro sperimentale (88).

Il processo di piro-gassificazione è uno dei più sviluppati e può essere applicato a diversi stadi della produzione di compositi ed è stato dimostrato che è commercialmente applicabile (63). In Figura 33 è mostrato lo schema di riciclo e recupero proposto con il processo di pirogassificazione (184).



Figura 33- Metodo di recupero termico in due fasi (pirolisi e gassificazione) e riutilizzo delle fibre di carbonio (184)

Affinché le fibre di carbonio, riciclate mediante pirolisi, possano essere utilizzate per la produzione di nuovi materiali compositi rinforzati (Recycled-Carbon Fiber Reinforced Polymer, Re-CFRP) è fondamentale che il processo preservi il più possibile le proprietà fisiche e chimiche delle fibre, le quali devono essere il più simile possibile a quelle possedute dalle fibre non riciclate (fibre vergini). Per garantire prestazioni efficienti è necessario ottenerne di dimensioni il più possibile simili e soprattutto prive di residui carboniosi superficiali (char) (185).

In questo contesto si colloca il lavoro della presente tesi di laurea sperimentale, in cui è stata inizialmente studiata la cinetica del processo di piro-gassificazione su scarti industriali di CFRP, di un'importante casa automobilistica, per renderlo il più efficiente possibile e ridurre così l'impatto ambientale e i costi di gestione impiantistici. Successivamente è stata studiata la qualità di queste fibre riciclate a diversi tempi di gassificazione, per identificare il range temporale ottimale all'ottenimento di fibre di buona qualità.

Successivamente è stato effettuato lo studio di diversi agenti e metodologie di sizing delle fibre riciclate al fine di valutare in che misura l'utilizzo di un compatibilizzante con la matrice polimerica possa migliorare le interazioni all'interfaccia fibra-matrice e quindi le proprietà dei materiali di seconda generazione.

Le fibre così ottenute, sono state poi utilizzate per produrre provini di materiale composito a matrice epossidica di seconda generazione, cioè rinforzato con fibre di carbonio riciclate. I nuovi materiali compositi così ottenuti sono stati, infine, caratterizzati a livello di proprietà meccaniche e confrontati con i compositi in fibra vergine.

L'efficacia del processo di riciclo e dei trattamenti superficiali delle Re-CF è stata valutata utilizzando diverse tecniche analitiche in particolare TGA, SEM-EDX, prove a trazione sia delle fibre che dei provini ottenuti, per questi ultimi è stata condotta anche l'analisi DMA.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Caratterizzazione prepreg

3.1.1 Analisi ATR

Prima di effettuare le simulazioni del processo di pirogassificazione sono state eseguite alcune analisi preliminari sul campione di prepreg investigato, e fornito da un'importante casa automobilistica (Figura 34), per determinare la natura chimica sia della matrice impiegata che delle pellicole protettive.



Figura 34- Campione prepreg analizzato

A tal fine si sono eseguite alcune analisi FT-IR in modalità ATR (Figura da 35 a 37).

L'analisi sul prepreg tal quale (Figura 35) e il confronto con il database strumentale ha permesso di identificare la matrice polimerica che è di natura epossidica.

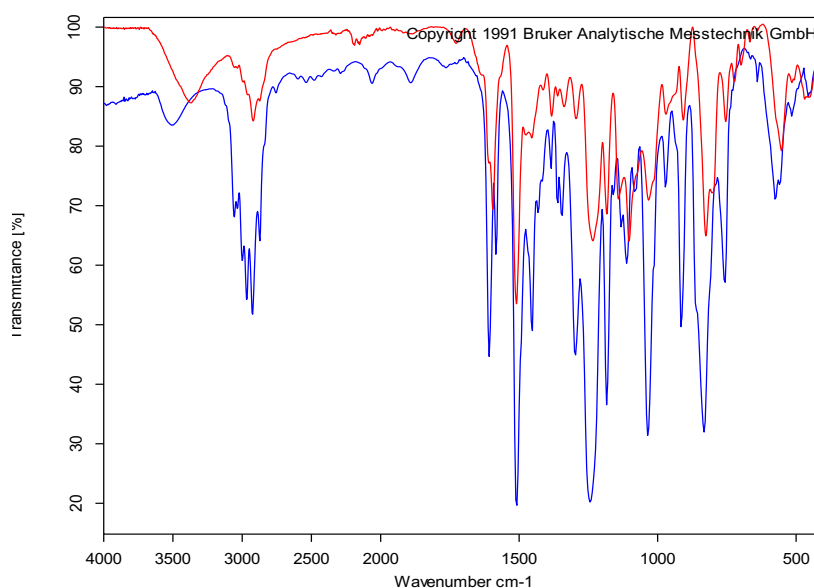


Figura 35- Spettro ATR del prepreg (in blu) sovrapposto allo spettro di una comune resina epossidica presente nel database dello strumento (in rosso).

Lo spettro ATR della pellicola protettiva di colore verde presenta invece due segnali attribuibili a lunghe catene alifatiche tipici del polietilene a bassa densità (LDPE) - Figura 36; in particolare, si evidenzia il segnale a 2900 cm^{-1} , attribuibile allo stretching dei C-H, il segnale a 1400 cm^{-1} , attribuibile al rocking e al bending degli stessi.

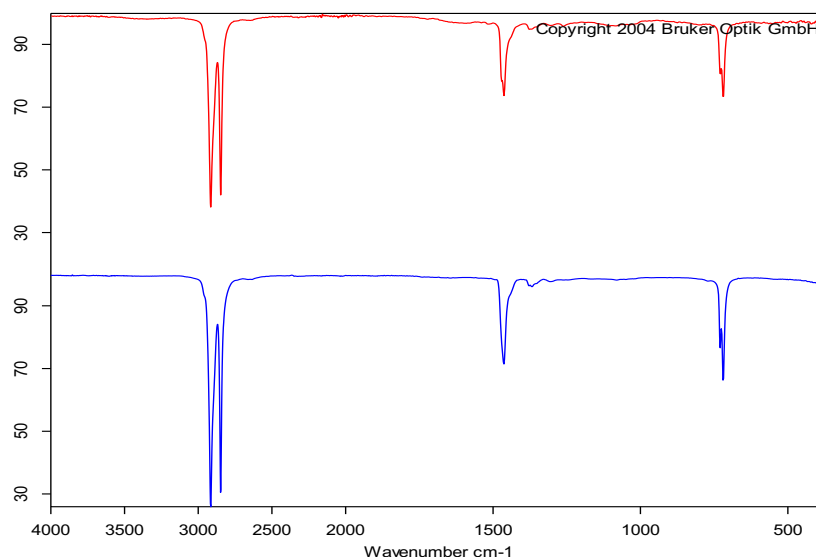


Figura 36- Spettro ATR della pellicola verde (in blu) sovrapposto allo spettro dell'LDPE (in rosso).

Lo spettro della pellicola di colore giallo presenta invece natura siliconica (Figura 37).

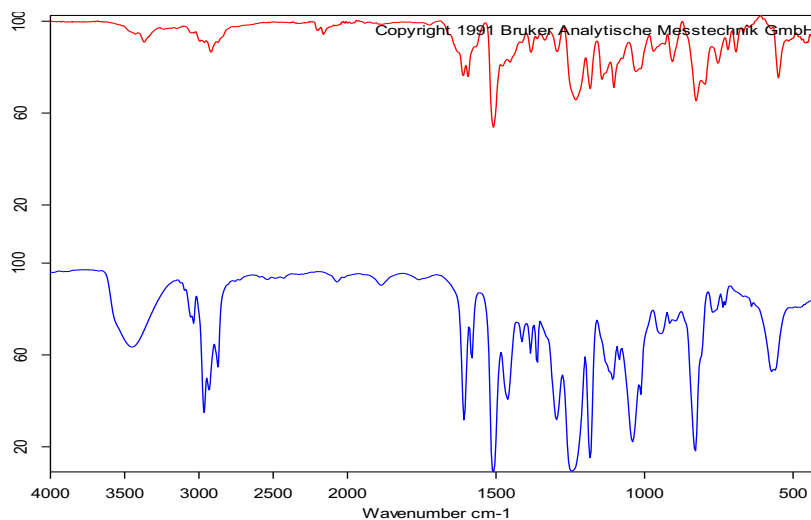


Figura 37- Spettro ATR della pellicola gialla (in blu) sovrapposto allo spettro di un silicone presente nel database dello strumento (in rosso)

3.1.2 Analisi termogravimetrica (TGA)

Allo scopo di determinare la quantità di fibra e matrice nei prepreg senza pellicole protettive, un'aliquota degli stessi è stata prelevata ed analizzata mediante TGA. I termogrammi TGA sono stati ripetuti 3 volte su aliquote diverse (Figura 38).

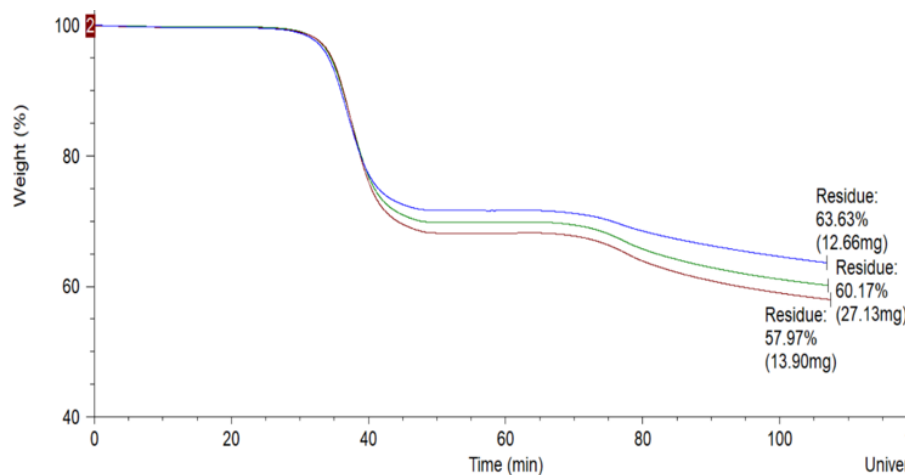


Figura 38- Termogrammi TGA delle ripetizioni del campione di prepreg

La percentuale di materiale residuo a fine analisi corrisponde alla % delle fibre e per differenza è stata calcolata la percentuale di matrice del materiale. Dai dati riportati in Tabella 14 si può affermare che il prepreg è costituito circa da un 60% di fibre di carbonio e un 40% di matrice epossidica.

| Numero ripetizioni | % fibre | %resina |
|--------------------|-----------|-----------|
| 1 | 60 | 40 |
| 2 | 58 | 42 |
| 3 | 64 | 36 |
| Media | 61 | 39 |

Tabella 14- Repliche analisi TGA

3.1.3 Trattamento in muffola (replica dell'analisi TGA)

Al fine di confermare i risultati TGA, le cui analisi erano state effettuate solo su pochi mg di campione, circa 2 grammi di prepreg sono stati sottoposti, in muffola, al medesimo ciclo termico. I dati sperimentali relativi a tali prove sono riportati in Tabella 15.

| Numero ripetizioni | % fibre | %resina |
|---------------------------|----------------|----------------|
| 1 | 57 | 43 |
| 2 | 60 | 40 |
| 3 | 62 | 38 |
| 4 | 61 | 39 |
| Media | 60 | 40 |

Tabella 15- Prove di calcinazione in muffola

I risultati delle prove di degradazione in muffola si sono mostrati concordi con quanto osservato mediante TGA, confermando un rapporto % in peso fibra/matrice di 60/40% w/w.

3.2 Simulazione del processo di pirogassificazione.

Durante la prima fase del trattamento di riciclo dei CFRP mediante pirogassificazione, la matrice polimerica viene degradata termicamente producendo una frazione volatile (che viene successivamente separata in olio di pirolisi e fase gassosa incondensabile) e un residuo solido, principalmente composto da fibre di carbonio ricoperte da char superficiale dovuto alla degradazione termica della matrice. La presenza di questo strato di carbonio amorfo influenza le proprietà delle fibre rigenerate in termini di resistenza a trazione, proprietà elettriche e adesione delle r-CF ad una nuova matrice (88).

Per mettere a punto un buon processo di recupero delle fibre per la successiva produzione di CFRP di seconda generazione, è quindi importante eliminare il *char* dalla superficie mantenendo inalterate il più possibile le proprietà delle fibre stesse. Infatti, se la fibra è ricoperta da *char*, la resina difficilmente riuscirà a bagnarne completamente la superficie e l'adesione fibra-matrice sarà notevolmente compromessa. D'altra parte, trattamenti termici troppo estremi potrebbero danneggiare le proprietà delle fibre, compromettendone la capacità di riutilizzo. Per tali motivi è necessario eliminare selettivamente questo strato carbonioso mediante un blando post-trattamento di ossidazione chiamato "gassificazione", cercando al contempo di non danneggiare la fibra che ha già subito il trattamento termico di pirolisi. Inoltre, è probabile che durante il trattamento di gassificazione delle fibre, queste vengano ossidate in superficie portando alla formazione di gruppi funzionali che possono addirittura promuovere l'adesione verso nuove matrici a carattere idrofilico, come rappresentato schematicamente in Figura 39.

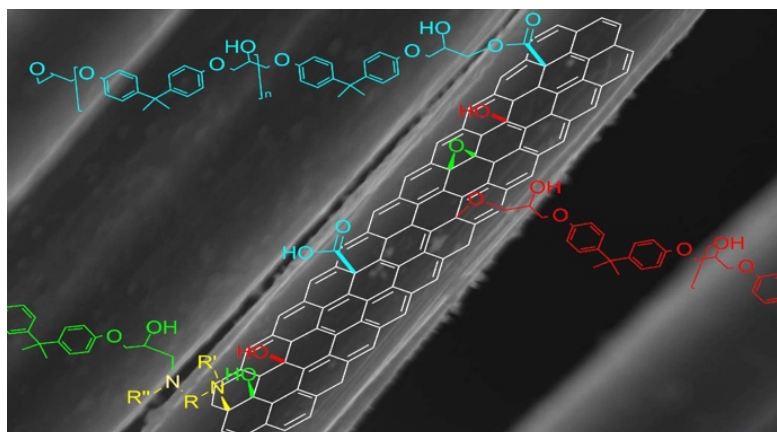


Figura 39- Schema semplificato della possibile presenza di gruppi ossidati sulla superficie di fibre di carbonio di riciclo e loro possibile interazione con resine epossidiche (88)

Per studiare il processo e cercare di ottimizzarne i parametri e le proprietà delle Re-CF sono state inizialmente condotte delle simulazioni del processo di piro-gassificazione seguendo un programma termico che ne simulasse tutte le fasi mediante TGA. Questa simulazione preliminare è servita per capire le condizioni iniziali da usare poi nelle prove in muffola in atmosfera controllata. In particolare, per la fase di pirolisi si è impiegato un metodo che prevede una rampa di riscaldamento di 10°C/min fino a 500°C in N₂, seguito da uno step isoterma per 15 minuti e un successivo step isoterma a 500°C in aria (atmosfera ossidativa – gassificazione) a tempi variabili; questo programma è stato selezionato in quanto studi precedenti (185) avevano dimostrato che queste condizioni garantissero l’ottenimento di fibre totalmente prive di residui di matrice non degradata e char. I termogrammi TGA di questo processo di pirolisi e gassificazione simulato sono riportato in Figura 40 e Figura 41.

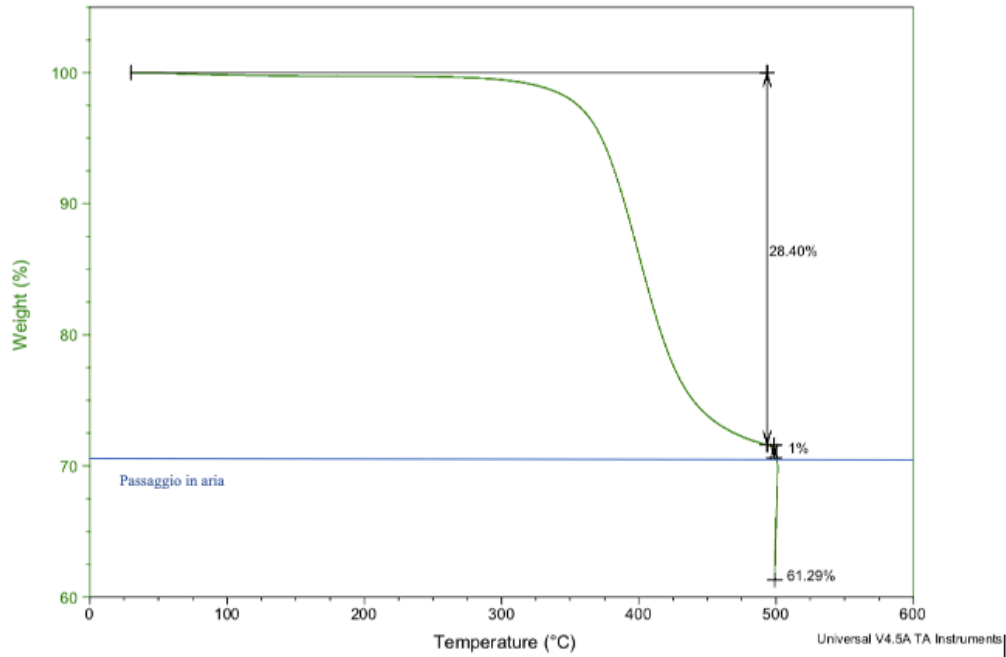


Figura 40- Termogramma TGA del processo di pirogassificazione con perdite di peso alla fine di ogni passaggio del trattamento

Il termogramma TGA ha evidenziato come, nel corso del processo, si evidenzino 3 perdite di peso: la prima in atmosfera inerte, del 28,40%, dovuta alla decomposizione termica della matrice, la seconda in isoterma a 500°C in atmosfera inerte, dell'1%, dimostra che il processo pirolitico è giunto al termine, mentre l'ultima, che porta ad un residuo finale di circa il 61%, è attribuibile alla rimozione del char residuo dalla superficie delle fibre.

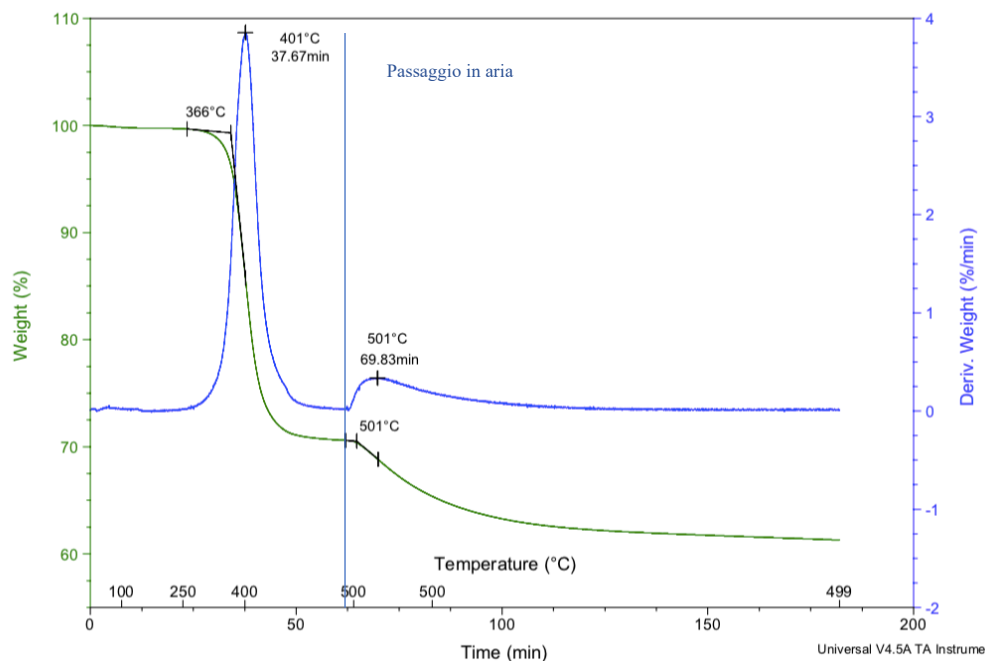


Figura 41- Termogramma TGA del processo di pirogassificazione

Dal termogramma in funzione del tempo e dall'andamento della derivata della perdita di peso in funzione del tempo, Figura 41, si osserva che la prima perdita di peso presenta una temperatura di inizio degradazione (T_{onset}) a 366°C e la massima velocità di degradazione viene raggiunta a circa 37,7 minuti, ad una temperatura di 401°C ($T_{max\ deg}$). La massima velocità di degradazione del carbonio amorfo in aria si ha a circa 69,8 minuti di trattamento.

Determinato il comportamento dei campioni sottoposti al ciclo termico, sono state condotte prove sperimentali di piro-gassificazione su quantità maggiori impiegando una muffola collegata a linee di aria ed azoto.

Al fine di implementare un processo di recupero delle fibre di carbonio efficiente e in grado di produrre fibre di carbonio riciclate di buona qualità, sono state condotte diverse prove del processo di piro-gassificazione, variando il tempo di permanenza delle fibre in ambiente ossidativo.

Il ciclo di pirolisi è stato effettuato incrementando la temperatura di 8-10°C al minuto fino a 500°C per poi mantenerla per 15 minuti. In queste condizioni, la perdita di peso raggiunge circa il 30% al termine del ciclo di riscaldamento per poi rimanere costante nei successivi minuti, in linea con quanto osservato nella simulazione di processo condotta in TGA

Il processo di gassificazione post-pirolisi è stato seguito pesando il campione ogni 10 minuti. I risultati sono riportati in Figura 42.

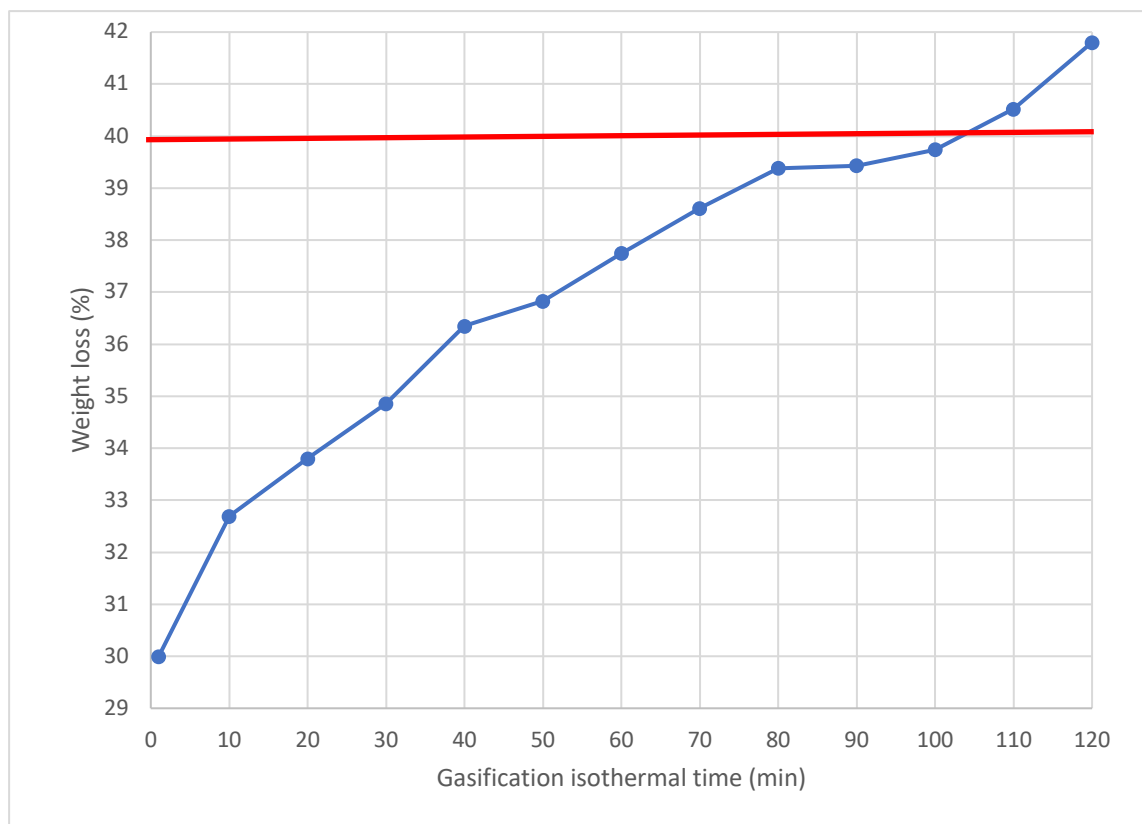


Figura 42- Grafico di cinetica per il campione di prepreg

Considerando che la quantità di fibra in questi prepreg è del 40%, in Figura 42 è stato idealmente inserito un limite superiore (linea rossa) che indica il punto al di sotto del quale potrebbero avere ancora del char in superficie e oltre al quale le fibre potrebbero risultare degradate con conseguente diminuzione del diametro e peggioramento delle performance meccaniche.

Come mostrato in Figura 42, tra gli 80 e i 110 minuti di gassificazione la resina sembra completamente eliminata e il trattamento potrebbe iniziare ad attaccare la superficie delle fibre. Le fibre ottenute in queste prove di gassificazione a vari tempi sono state poi caratterizzate opportunamente allo scopo di determinarne le caratteristiche e verificare il tempo ottimale di gassificazione.

3.3 Analisi SEM-EDS

I campioni ottenuti dalle prove condotte in muffola sono stati successivamente campionati ed analizzati mediante microscopio elettronico a scansione (SEM) per determinarne la qualità e verificare l'assenza di *char* superficiale e di eventuale degradazione durante lo step ossidativo; in Figura 43 sono riportate le immagini SEM ottenute in diverse condizioni ossidative. Dall'analisi morfologica si nota come le fibre gassificate a 10 minuti presentino ancora una grande quantità di residui di *char*, tale da far apparire le fibre ancora unite tra loro e quindi non applicabili in progetti di recupero; incrementando il tempo di gassificazione fino a 80 minuti si osserva progressivamente una maggior separazione tra le fibre e una diminuzione del quantitativo di *char* residuo. A tempi maggiori di gassificazione, fino al raggiungimento di 120 minuti di trattamento, le fibre mostrano assenza di *char* e buona separazione tra loro.

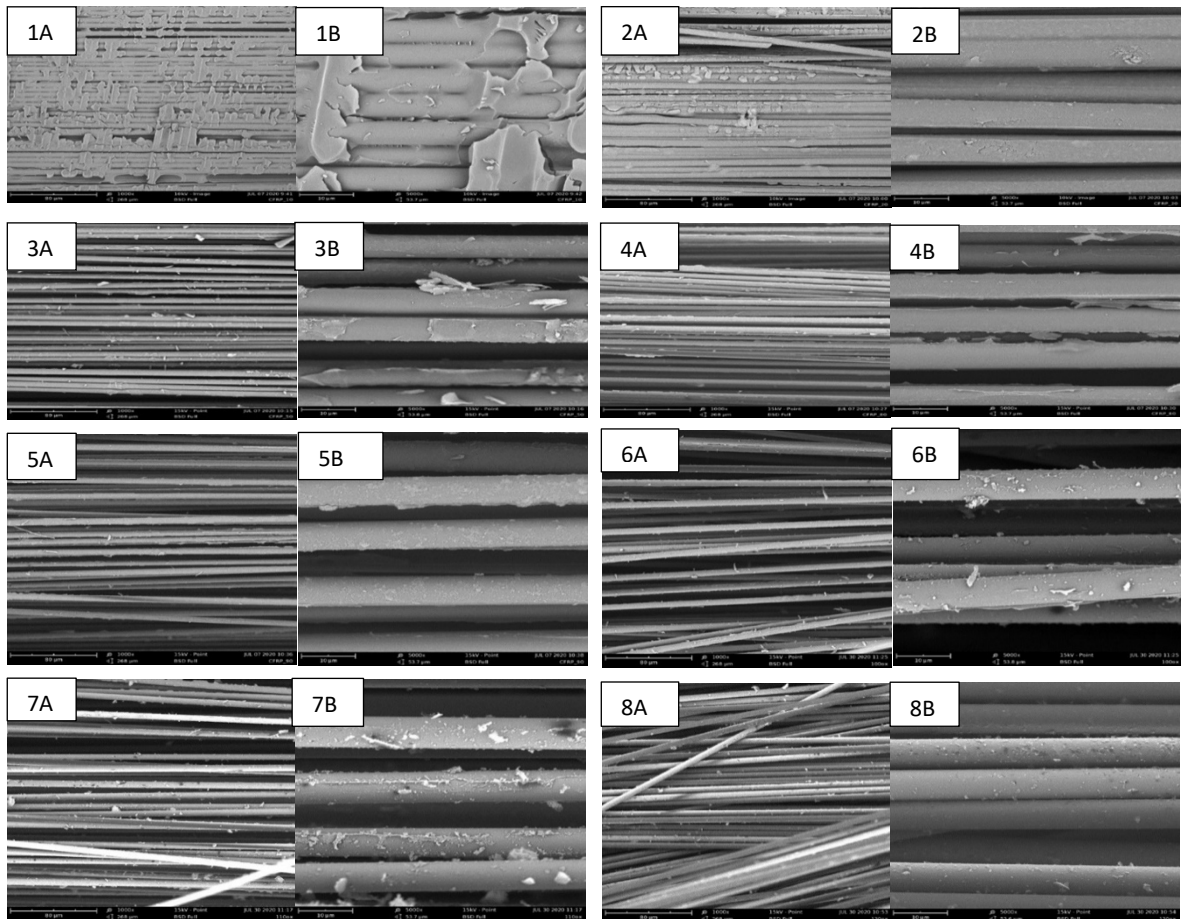


Figura 43- A ingrandimento 1000x -B ingrandimento 5000x: 1) fibre gassificata a 10 min, 2) fibre gassificata a 20 min, 3) fibre gassificata a 50 min, 4) fibre gassificata a 80 min, 5) fibre gassificata a 90 min, 6) fibre gassificata a 100 min, 7) fibre gassificata a 110 min, 8) fibre gassificata a 120 min

Al fine di valutare l'efficacia del trattamento ossidativo, il quale non deve essere né troppo breve, altrimenti restituirebbe fibre scarsamente ossidate e quindi ricche di *char* residuo, con

un diametro maggiore rispetto a quello della fibra vergine Toray T700 (circa di 7 μm), né troppo lungo, in quanto finirebbe per degradare la fibra di carbonio e provocarne una diminuzione del diametro con conseguente perdita delle proprietà meccaniche, sono stati misurati i diametri medi delle fibre di carbonio ottenute, tramite un software di analisi di immagine. I dati sono stati ottenuti misurando ed elaborando 30 diametri, circa, per ogni tipologia di fibra riciclata e i valori medi sono riportati in Figura 44.

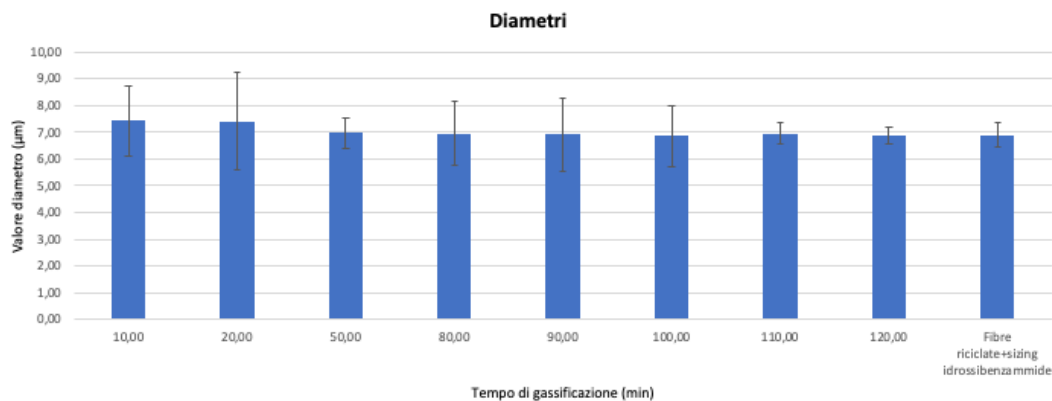


Figura 44- Valori medi dei diametri e rispettiva deviazione standard in funzione dei tempi di gassificazione

I diametri medi ottenuti, anche fino a 120 minuti, risultano stabili e analoghi a quelli della fibra vergine. Questo indica che anche prolungati tempi ossidativi non intaccano fortemente la superficie delle stesse.

Grazie al rivelatore EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry), associato al SEM, sono state acquisite immagini della mappatura elementare dei diversi campioni di fibre di carbonio, riportate in Figura 45, al fine di confrontare le distribuzioni di ossigeno e carbonio tra i vari campioni. Trattamenti di gassificazione troppo lunghi o a temperature troppo elevate, infatti, potrebbero portare ad un'elevata ossidazione superficiale delle fibre, con conseguente perdita di proprietà meccaniche delle stesse: una mappatura dell'ossigeno sulla superficie delle fibre permette, però, di determinare se il tempo di gassificazione sia stato eccessivo.

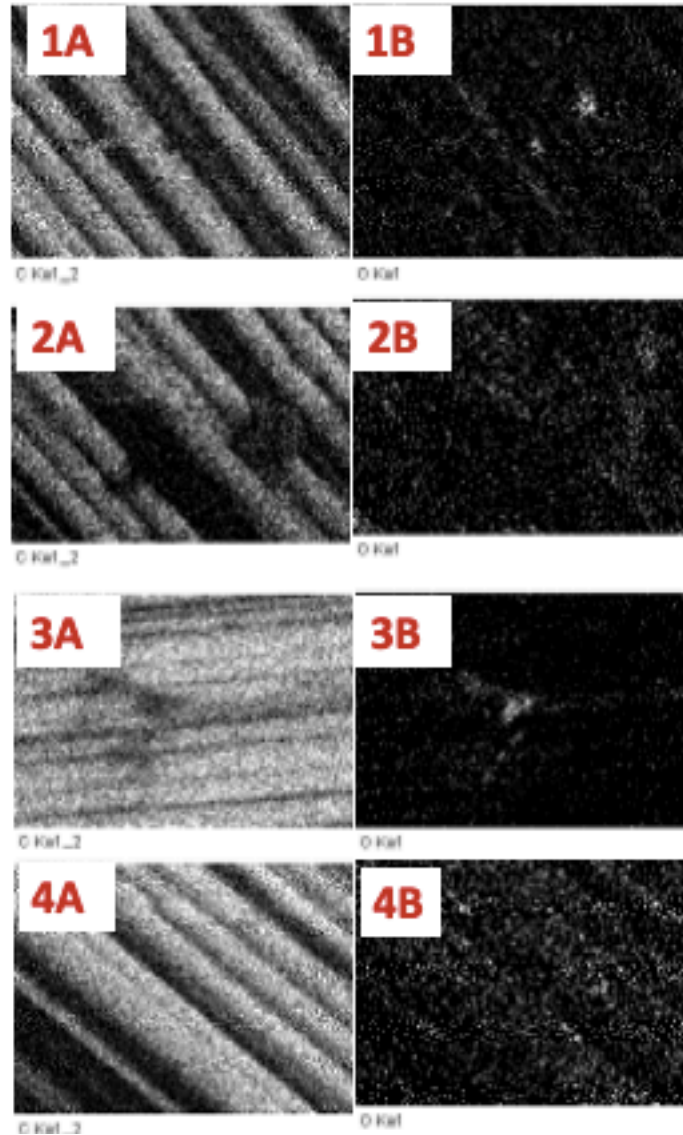


Figura 45- Mappature EDX di fibre ossidate a 500°C/20min (1), fibre ossidate a 500°C/50min (2), fibre ossidate a 500°C/90min (3), fibre ossidate a 500°C/120min (4). A: mappatura al carbonio, B: mappatura all'ossigeno

Come è possibile notare dalle mappature all'ossigeno, le zone bianche, indice della presenza dell'elemento, si intensificano spostandosi a tempi di trattamento ossidativo maggiore. Quindi è possibile concludere che la quantità di ossigeno superficiale aumenta all'aumentare dei tempi di gassificazione.

È stato inoltre possibile esaminare la composizione chimica superficiale delle fibre, ottenendo i dati riportati in Tabella 16.

| Fibre | C(at.%) | O(at.%) | O/C(at.%) |
|-----------------|----------------|----------------|------------------|
| 500°C/20minuti | 92,36 | 7,64 | 0,083 |
| 500°C/50minuti | 96,61 | 3,39 | 0,035 |
| 500°C/90minuti | 88,62 | 11,38 | 0,128 |
| 500°C/120minuti | 95,81 | 4,19 | 0,044 |

Tabella 16- Percentuale atomica di C e O superficiali

Osservando i valori riportati in tabella 16, all'aumentare del tempo di ossidazione il rapporto ossigeno carbonio non aumenta come ci si aspettava e come sembrava accadere dalle mappature; i risultati, infatti, sono squilibrati in quanto dopo 120 minuti di trattamento ossidativo il rapporto O/C è inferiore a quello registrato dopo 20 minuti. La spiegazione che è stata trovata è che, probabilmente, durante il processo di pirogassificazione si è formato un residuo di ossido di silicio derivante dalla degradazione della pellicola protettiva del prepreg. Evidentemente questa pellicola non è stata rimossa completamente durante la preparazione dei campioni da sottoporre al processo di pirogassificazione. Come conseguenza a questo problema, la muffola nella quale sono state condotte le simulazioni del trattamento termico può essersi "contaminata" con residui di ossido di silicio, che si sono poi depositati sulla superficie delle fibre durante il trattamento. Questi inconvenienti hanno causato, probabilmente, problemi nella valutazione della composizione chimica superficiale delle fibre.

3.5 Prove di trazione su singola fibra

Le prove di trazione su singola fibra sono state condotte con lo scopo di determinare l'effetto del trattamento di gassificazione in termini delle proprietà meccaniche delle fibre di riciclo. Per questo scopo, sono state testate al dinamometro circa dodici fibre singole per ogni tempo di gassificazione, in modo da ricavare e confrontare i valori medi del modulo di Young, di sforzo a rottura e deformazione a rottura, vale a dire quelle proprietà meccaniche che sono poi il parametro più importante per le nuove applicazioni delle fibre di carbonio di riciclo. A causa delle ridotte dimensioni dei provini (dal diametro di circa 7 micron), è stato necessario fissarle, una ad una, su cornici di carta di apposite dimensioni. Ciò ha consentito una migliore maneggiabilità dei campioni, evitando così di danneggiarli prima della prova, ed ha agevolato l'aggraffaggio degli stessi nella macchina di trazione. Al fine di non inficiare i risultati della

prova, infatti, è di fondamentale rilevanza mantenere le fibre perfettamente in asse rispetto alla direzione di trazione, per assicurarsi di sottoporle al medesimo carico su tutto il tratto utile; se, infatti, la sollecitazione avvenisse ad angoli differenti rispetto all'asse delle fibre (direzione in cui possono esplicare la maggior prestazione meccanica) le prestazioni meccaniche delle stesse risulterebbero inferiori rispetto al valore reale. Lo strumento acquisisce due segnali principali: la forza che il provino oppone alla trazione (tramite la cella di carico) e lo spostamento della traversa. La velocità di quest'ultima è stata regolata a 3 mm/min mentre 45 mm è la lunghezza scelta del tratto utile. Durante le prove si sono registrate le curve carico/spostamento con una frequenza di acquisizione di 50 punti al secondo. Queste curve sono state normalizzate mediante opportuni calcoli per ottenere delle curve sforzo/deformazione, di maggiore rilevanza poiché indipendenti dalle dimensioni del provino. Da quest'ultime è stato possibile calcolare il modulo di Young (coefficiente angolare delle curve), ed i valori di sforzo e deformazione a rottura, ossia i valori massimi di entrambi. In Figura da 46 a 50 sono riportate alcune delle curve più significative registrate per le varie tipologie di fibre.

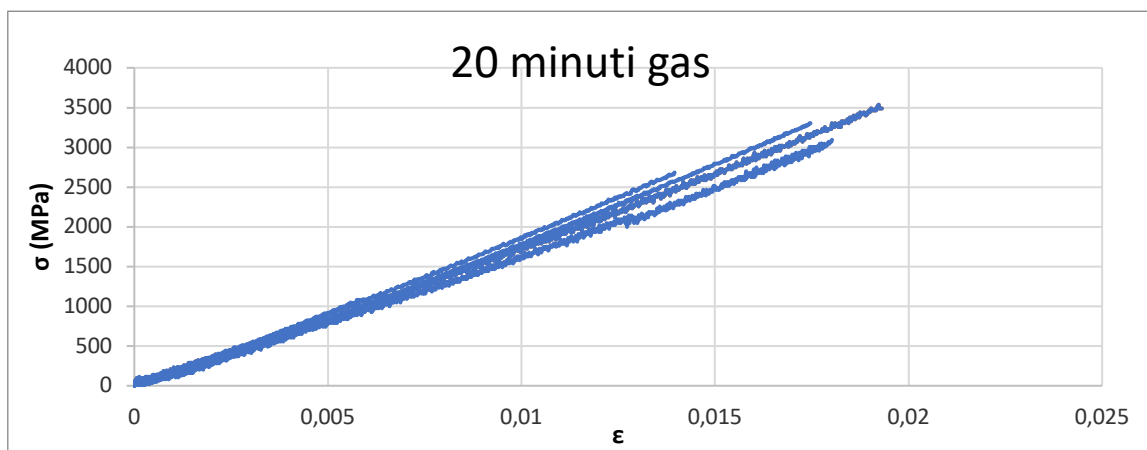


Figura 46- Curve sforzo su deformazione rappresentative dell'andamento dei campioni di fibre ossidate a 20 minuti

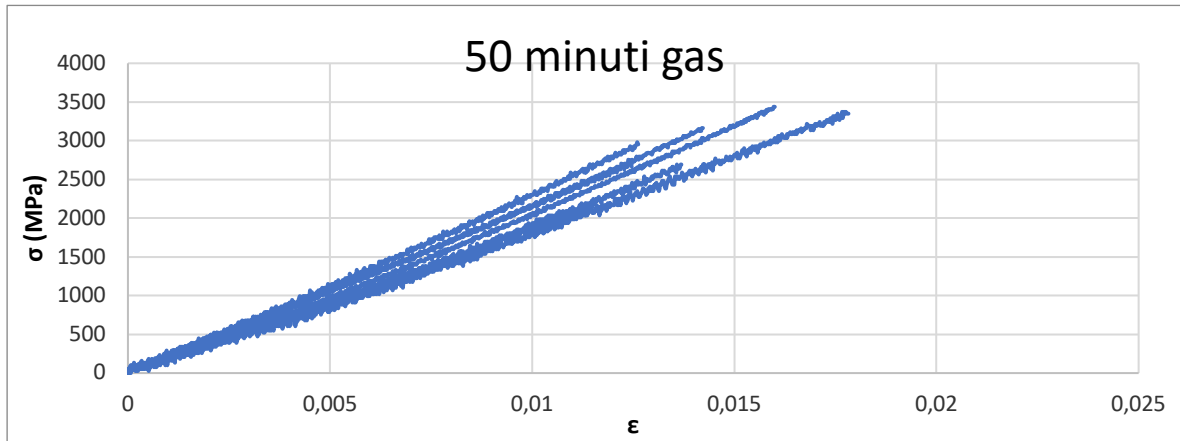


Figura 47- Curve sforzo su deformazione rappresentative dell'andamento dei campioni di fibre ossidate a 50 minuti

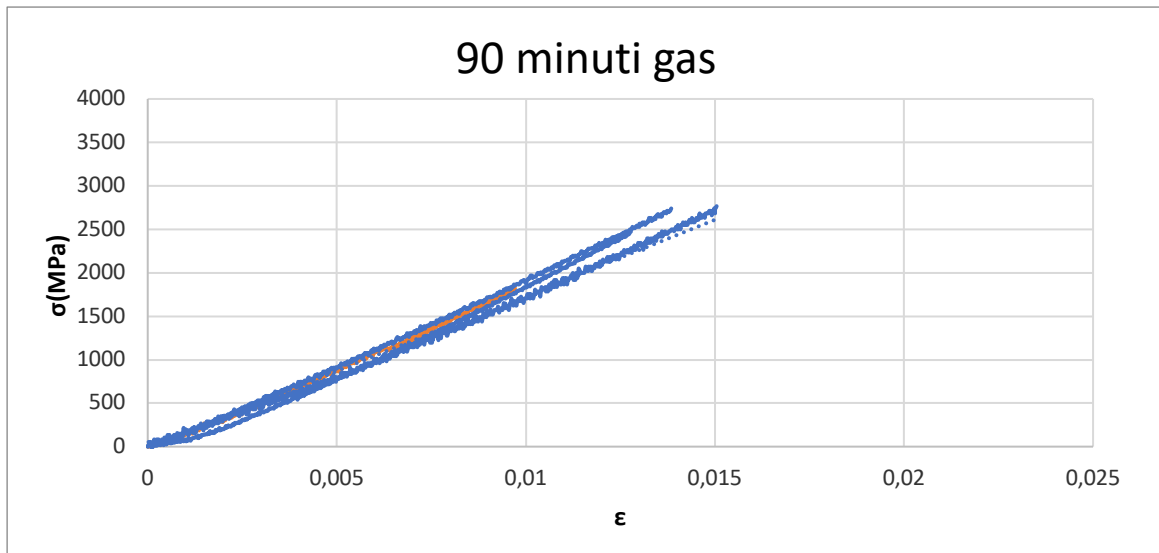


Figura 48- Curve sforzo su deformazione rappresentative dell'andamento dei campioni di fibre ossidate a 90 minuti

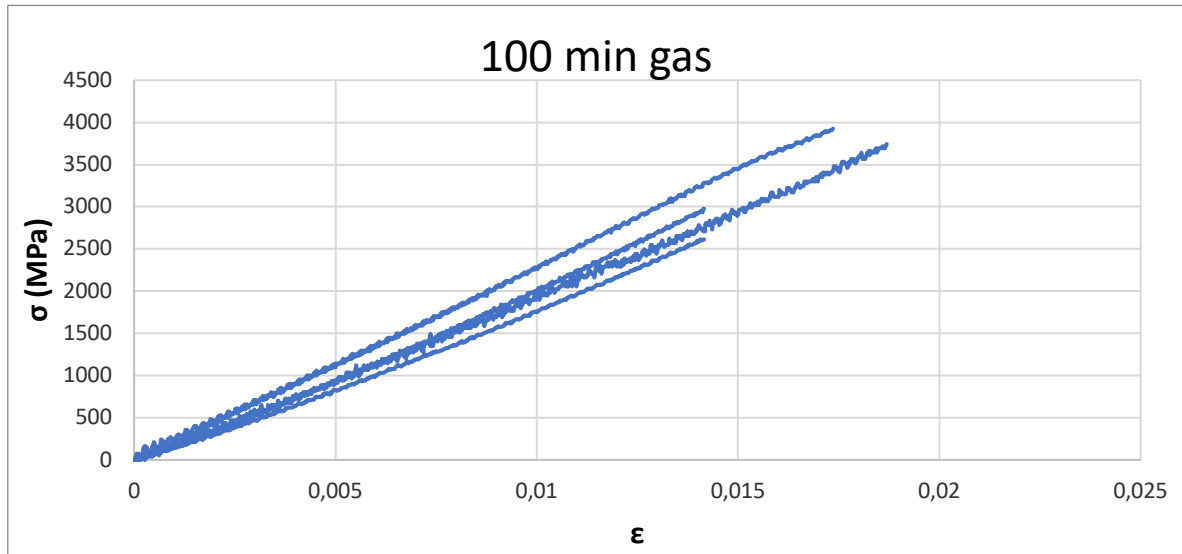


Figura 49- Curve sforzo su deformazione rappresentative dell'andamento dei campioni di fibre ossidate a 100 minuti

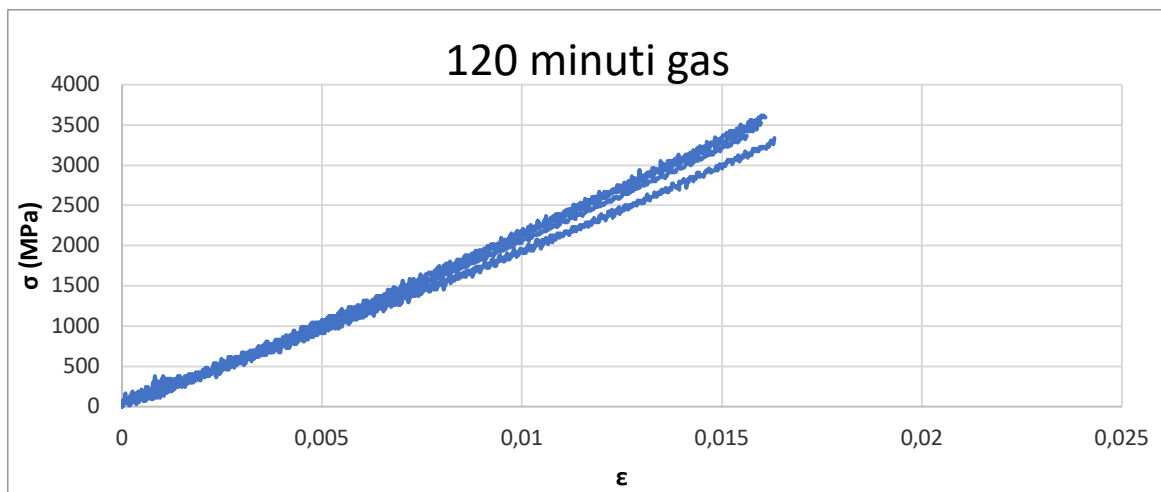


Figura 50- Curve sforzo su deformazione rappresentative dell'andamento dei campioni di fibre ossidate a 120 minuti

Da queste sono stati successivamente determinati i valori medi di modulo elastico, sforzo a rottura e deformazione a rottura e le relative deviazioni standard per ogni tipo di fibra riciclata, riportati rispettivamente nelle Figure 51,52 e 53.

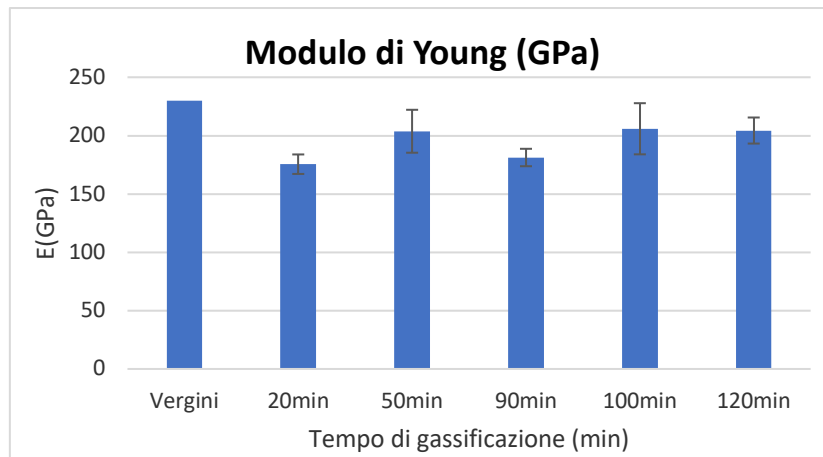


Figura 51- Istogramma valori medi di modulo elastico per i campioni di fibre analizzati mediante prove di trazione

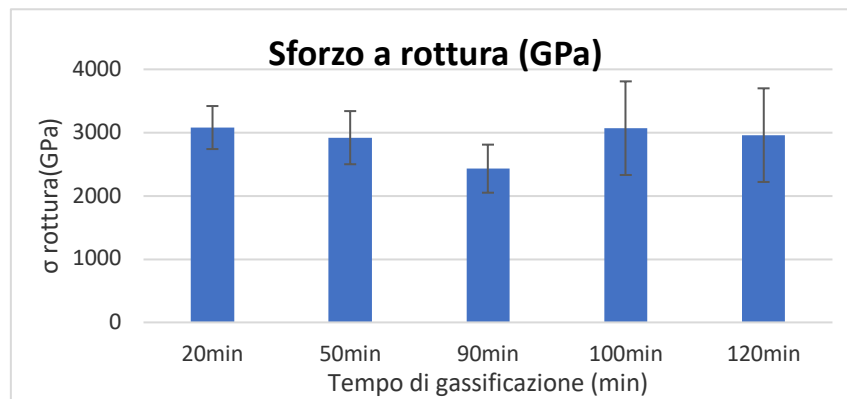


Figura 52- Istogramma valori medi di sforzo a rottura per i campioni di fibre analizzati mediante prove di trazione

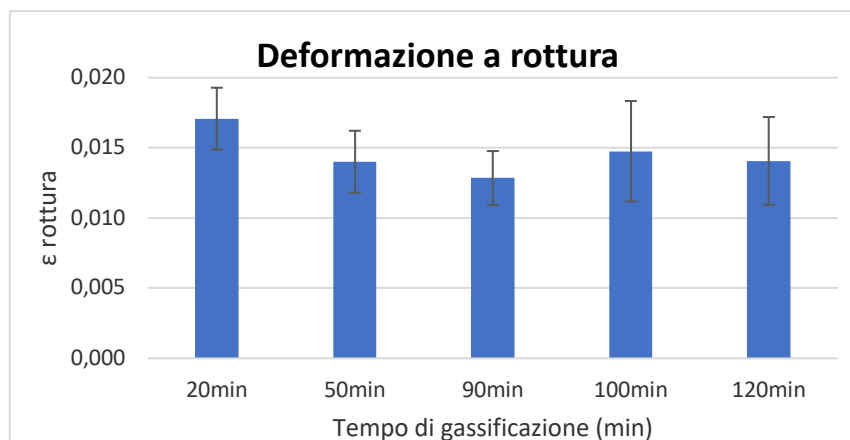


Figura 53- Istogramma valori medi di deformazione a rottura per i campioni di fibre analizzati mediante prove di trazione

In Figura 54, invece, vengono riportate cinque curve rappresentative dei valori medi ottenuti per le singole fibre ad ogni tempo di gassificazione.

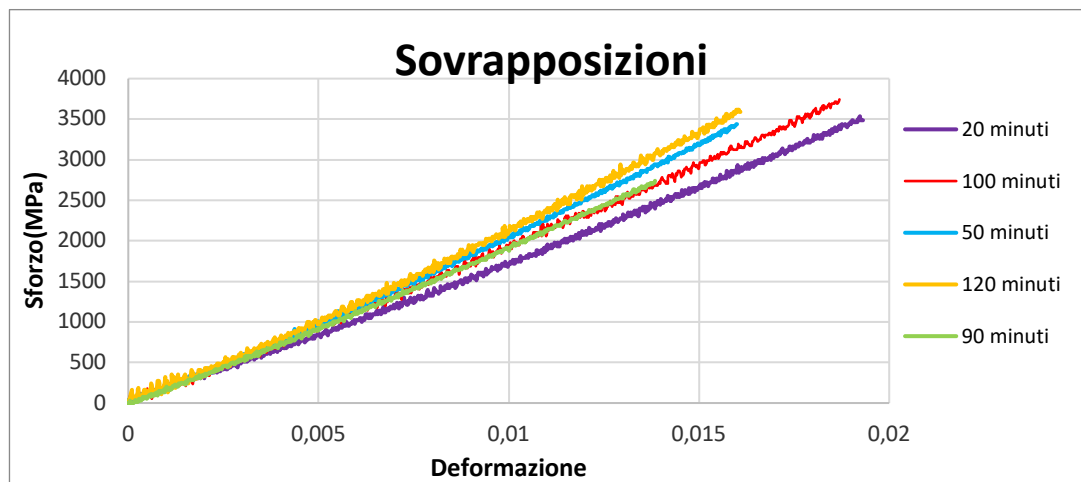


Figura 54- Curve sforzo su deformazione rappresentative dell'andamento medio dei campioni di fibre analizzate

Le fibre trattate a 20 minuti di ossidazione mostrano il modulo più basso, questo probabilmente è dovuto al fatto che dopo venti minuti di trattamento ossidativo, la superficie delle fibre appare ricoperta da uno strato, quasi omogeneo, di char pirolitico che va ad inficiare le proprietà meccaniche. Questo ha comportato una sovrastima nella misura del diametro, quindi del raggio e della sezione delle stesse che, come conseguenza, si riflette in modulo elastico più basso. La retta caratteristica delle fibre ossidate a 50 minuti è caratterizzata da un'alta pendenza, indice del fatto che gran parte del carbonio pirolitico è stato eliminato e dunque la superficie delle fibre è, praticamente, pulita e per questo si registrano delle buone performance meccaniche. Gli andamenti delle fibre trattata a 90 e 100 minuti, sono in sostanza sovrapposte e presentano un modulo di Young leggermente inferiore rispetto a quelle ossidate a 50 minuti.

Analizzando, però, i risultati riportati nell'istogramma esplicativo del modulo di trazione e le relative barre di errore, i moduli appaiono praticamente invariati. Questo significa che il prolungato trattamento ossidante non intacca in maniera negativa la qualità delle fibre. Ciò non toglie che possa essere comunque iniziata la degradazione della superficie grafitica ma quest'ultima, eventualmente, ha inizio prevalentemente dagli estremi liberi della fibra.

Questo consente di valutare anche trattamenti più lunghi, se necessari con resine diverse, che potrebbero necessitare di un maggiore tempo di gassificazione per rimuovere completamente i residui di char. In definitiva, è possibile affermare di avere una finestra di lavoro molto più

ampia, rispetto ai 50 minuti scelti per il recupero delle fibre, proprio perché i valori dei moduli sono stabili.

I risultati ottenuti sono in perfetto accordo con la bibliografia che riporta che generalmente le fibre riciclate mediante processi termici di pirolisi possono perdere un 10-15% delle loro proprietà meccaniche, in seguito al trattamento ad alta temperatura e in presenza di ossigeno (186).

Sempre nell'ottica di un processo ottimizzato si è potuto constatare che 50 minuti di gassificazione restituiscono delle fibre di carbonio valide per le successive lavorazioni, tenendo presente che il trattamento da 50 minuti a 120 minuti non impacca fortemente sulla qualità delle fibre. Questo comportamento è in ottimo accordo con quanto riscontrato dallo studio dei diametri, che non aveva evidenziato un peggioramento della condizione delle fibre dopo un trattamento di lunga durata.

3.6 Sizing

Le fibre di carbonio sono costituite da carbonio grafitizzato che le rende estremamente lisce e con un grado di rugosità estremamente esiguo. Questo, unito all'elevata inerzia della struttura grafitica delle fibre di carbonio, fa sì che la loro adesione alla matrice sia estremamente bassa, creando di conseguenza la necessità di utilizzare trattamenti superficiali per sopperire a questa problematica. Per promuovere l'adesione delle fibre di carbonio alla matrice, e quindi, per migliorare l'interfaccia fibra/matrice accrescendo, di conseguenza, le prestazioni del composito stesso, sono stati effettuati alcuni trattamenti superficiali (sizing).

Le fibre pirogassificate hanno già di per sé, rispetto a quelle vergini, sulla superficie una serie di gruppi funzionali contenenti ossigeno (gruppi ossidrilici, carbonilici e carbossilici in particolar modo), i quali possono reagire e formare legami con la nuova resina epossidica.

Fra i vari metodi per aumentare le proprietà interfacciali, sono state sviluppate tecniche di sizing, che prevedono di ricoprire la superficie della fibra con delle sostanze che, avendo interazioni sia con la fibra che con la nuova matrice, promuovono l'adesione della fibra alla stessa. Nel presente lavoro di tesi, basandosi su studi presenti in letteratura, sono stati testati due diversi agenti di sizing: l'idrossibenzammide e il DGEBA (Figura 55).

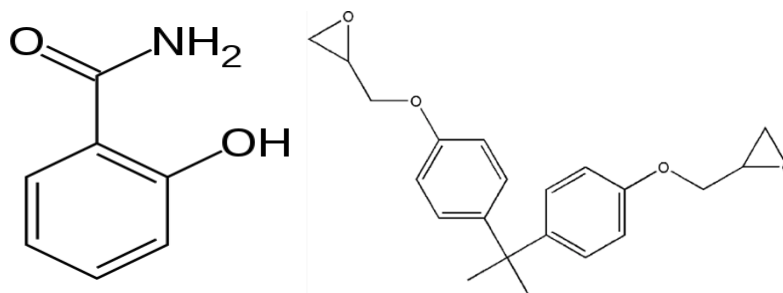


Figura 55- Struttura chimica dell'idrossibenzammide (sx) e del DGEBA (dx)

L'idrossibenzammide è classificata solo come irritante ed è solubile in alcol, ma è considerata di bassa tossicità in campo industriale e quindi utilizzabile.

Sono state quindi preparate diverse soluzioni a concentrazione differente e queste sono state utilizzate per ricoprire le fibre.

Le fibre riciclate sono state immerse in un becker contenente una soluzione di idrossibenzammide in etanolo ad una determinata concentrazione per due ore. Sono state utilizzate concentrazioni comprese tra l'1% e il 5% di idrossibenzammide in etanolo, simulando diverse condizioni di sizing.

La soluzione all'1% di idrossibenzammide in etanolo ha consentito di ottenere fibre unite anche dopo giorni dall'applicazione; le soluzioni a concentrazioni maggiori hanno portato, invece, alla deposizione dell'agente di sizing in eccesso, evidenziata dalla presenza di agglomerati dello stesso sulla superficie. Per tale motivo è stata selezionata la soluzione all'1%. L'unione delle fibre utilizzando l'idrossibenzammide è dovuta ai legami a idrogeno che si instaurano tra le fibre ossidate e l'azoto primario del gruppo ammidico. Per semplicità, ed essendo il primo lavoro focalizzato sulla ricerca di un agente di sizing per fibre di riciclo, è stata utilizzata un'ammide primaria. Ciò non esclude la possibilità di provare l'utilizzo di ammidi secondarie. Il sostituito del gruppo ammidico promuove, invece, la formazione di legami con la nuova matrice (187, 188).

Per valutare l'efficacia del trattamento di sizing usando l'idrossibenzammide sono state valutate le immagini al SEM, le mappature EDX e il diametro delle fibre post-trattamento di sizing.

Dalle immagini al SEM (56 A e B), è possibile notare come la superficie delle fibre appaia molto più omogenea e liscia rispetto a quelle senza alcun trattamento di sizing. Tramite la mappatura EDX all'azoto (Figura 57 C) è stato possibile confermare la presenza dell'azoto sulle fibre di carbonio, indice della presenza dell'ammide. Il diametro di queste fibre incrementa di 0,03 μm , passando da 6,87 a 6,90 μm , avvicinandosi, seppur di poco, al diametro delle fibre vergini.

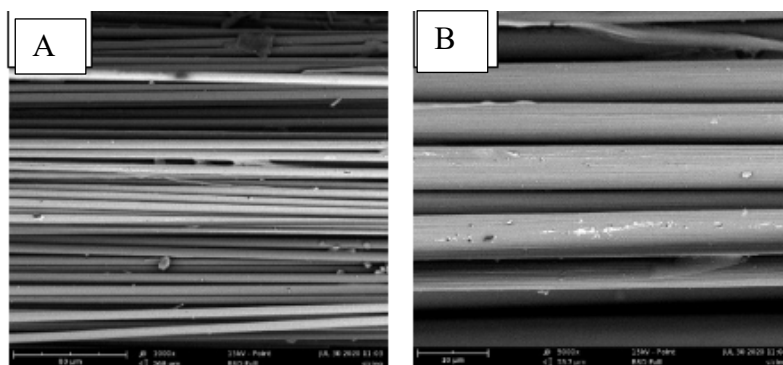


Figura 56- A ingrandimento 1000x -B ingrandimento 5000x: Immagini SEM di fibre di carbonio ossidate a 120 minuti con sizing

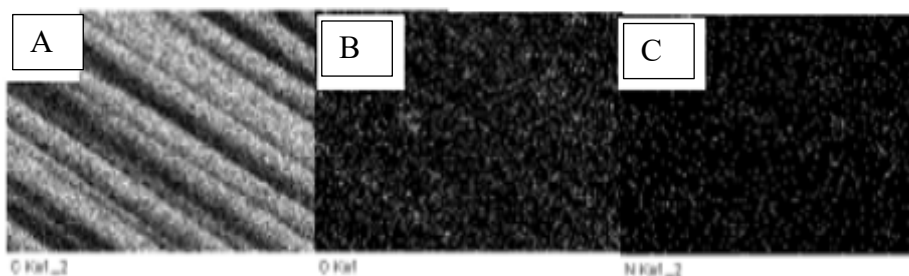


Figura 57- Mappature al carbonio (A), ossigeno (B) e azoto (C) delle fibre ossidate a 120 minuti con sizing

Si è cercato di trovare diversi agenti di sizing pensando alle strutture compatibili con le fibre di carbonio ossidate e la resina epossidica.

Per quanto riguarda il DGEBA (precursore delle resine epossidiche), in letteratura è riportato l'uso di agenti di sizing di fibre di carbonio a base di resine epossidiche per la stessa tipologia di termoindurenti e anche come compatibilizzante, per migliorare l'adesione fibra-matrice, per matrici termoplastiche, (189). L'utilizzo del DGEBA come compatibilizzante si basa sulla certezza che questa sostanza sia compatibile con la resina epossidica, utilizzata poi in questo lavoro di tesi per la produzione dei compositi di seconda generazione, in quanto sono caratterizzate dalla presenza degli stessi gruppi funzionali. D'altra parte, sarà valutata la possibilità del DGEBA, di interagire con i gruppi ossidati presenti sulla superficie della fibra. Per questo scopo, le fibre sono state trattate utilizzando lo stesso metodo impiegato nelle prove con idrossibenzammide; in questo caso si è deciso di seguire esclusivamente il metodo riportato in letteratura in quanto già precedentemente ottimizzato.

3.7 Produzione e caratterizzazione di provini Re-CCFRPs

Le fibre di carbonio riciclate e trattate con i precedenti processi di sizing sono state utilizzate per produrre provini di compositi a fibra corta riciclata (Re-CCFRPs) utilizzando una resina

epossidica bicomponente commerciale (ElanTech EC157/W61), attualmente impiegata industrialmente in tecniche di lavorazione per infusione, seguendo una procedura di produzione su scala di laboratorio messa a punto in un precedente lavoro di tesi (190).

Prima della produzione dei materiali compositi di seconda generazione, sono stati realizzati dei tappetini di fibre riciclate con il metodo riportato nella sezione “Materiali e metodi”: le fibre di carbonio ossidate sono state trattate impiegando gli agenti di sizing citati precedentemente mantenendo il sistema sotto continua agitazione. Le fibre vergini, invece, sono state disperse solamente in acqua deionizzata. Successivamente alla loro dispersione, tutte le soluzioni contenenti le fibre sono state filtrate tramite un imbuto Buchner di dimensioni opportune per poter ottenere dei tappetini di fibre, ottenendo tappetini di fibre vergini, fibre riciclate tal quali e fibre riciclate con agente di sizing.

I compositi realizzati, derivano da una alternanza tra 3 tappetini di fibre e strati di resina. In maniera tale da ottenere un provino di materiale composito spesso circa 3 mm e avente un rapporto fibra/resina di 40/60%: nello specifico sono stati utilizzati circa 19-20 g di fibre per ogni manufatto. I vari strati sono stati inseriti all’interno di uno stampo in alluminio, trattato in precedenza con un agente distaccante. Lo stampo, chiuso superiormente con una piastra quadrata in alluminio, anch’essa trattata con distaccante, è stato inserito nella termopressa. In particolare, sono stati impiegati i seguenti parametri di processo:

- Rapporto fibra:matrice di 40:60 (w/w).
- Lunghezza media delle fibre di 2,5 cm.
- Il peso totale di fibre, resina e agente reticolante inseriti nello stampo varia dai 48 ai 52 g.

Il ciclo di cura è stato condotto in termopressa alla pressione di 50 bar durante tutto il processo, con un’isoterma a 70°C per 30 minuti, innalzamento della temperatura a 110°C e isoterma finale a 110°C per 45 minuti, per i seguenti motivi:

:

- Stasi: si lavora a basse temperature (70°C) in modo che i precursori della resina, allo stato ancora fluido, sotto pressione, possano fluire all’interno dello stampo, tra i vari tappetini di fibra e riempire gli spazi vuoti presenti, soprattutto fra le fibre.
- Reticolazione: la temperatura viene poi portata gradualmente fino a 110°C, vale a dire in un range di temperature in cui, la velocità di reticolazione è in fase crescente o raggiunge il massimo. In questo modo la resina da semi-fluida diventa sempre più

viscosa fino a diventare completamente solida quando la reazione di reticolazione raggiunge gradi di avanzamento elevati.

Al termine del processo, le piastre sono state portate a temperatura ambiente con un sistema di raffreddamento ad acqua e il provino è stato estratto manualmente.

Occorre sottolineare che la resina epossidica utilizzata non è adatta per la cura in termopressa svolta in sole due ore (tempi brevi), in quanto, come previsto da scheda tecnica, il ciclo di cura ottimale avrebbe una durata di ben 36h; tuttavia tale ciclo ha permesso di ottenere risultati soddisfacenti.

Ciascun manufatto si presenta sottoforma di una lastra quadrata con dimensioni di circa 120x120x3mm (vedi Figura 58) che naturalmente necessita di rifinitura dei bordi e taglio per ottenere i provini utili per la successiva caratterizzazione.



Figura 58 - Campioni curati appena rimossi dallo stampo

È stata prodotta una lastra di composito per ciascuna tipologia di fibra. A fini comparativi, con lo stesso procedimento, è stato realizzato come riferimento anche un campione di materiale composito partendo da fibre vergini (**RIF**). I provini di compositi prodotti sono stati denominati sulla base delle fibre utilizzate:

- CFND (Compositi a base di **F**ibre trattate con acido **n**itrico e **D**GEBa)
- CFD (Compositi a base di **F**ibre trattate con **D**GEBa)
- CFI (Compositi a base di **F**ibre trattate con **I**drossibenzammide)
- CFox (Compositi a base di **F**ibre **o**ssidate tal quali)

- CFL (Compositi a base di Fibre ossidate tal quali provenienti da un impianto pilota industriale realizzato appositamente per valutare l'affidabilità del processo da noi utilizzato).

3.7.1 Densità apparente

Per tutti i compositi è stata calcolata la densità apparente allo scopo di ottenere una valutazione preventiva della qualità dei campioni e quindi fare una selezione dei provini da sottoporre alle varie analisi successive. A tal fine, per ogni provino sono stati misurati in tre punti lo spessore, la lunghezza e la larghezza e la media dei valori ottenuti è stata utilizzata per il calcolo del volume. Dal rapporto fra il peso e il volume si è ottenuta la densità apparente dei provini a forma di parallelepipedo rettangolare (vedi Figura 59).

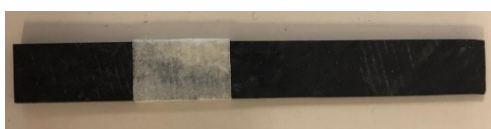


Figura 59- Aspetto dei provini di Re-CCFRP per il calcolo della densità apparente

I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 17.

| <i>Composito</i> | <i>Densità apparente (g/cm³)</i> |
|------------------|---|
| RIF | 1,37 ± 0,05 |
| CFND | 1,34 ± 0,04 |
| CFD | 1,38 ± 0,02 |
| CFI | 1,34 ± 0,05 |
| CFox | 1,33 ± 0,03 |
| CFL | 1,34 ± 0,02 |

Tabella 17- Densità apparente dei campioni

In genere i materiali compositi in fibra di carbonio lunga a matrice epossidica hanno una densità intorno a 1,5-1,6 g/cm³ (191), ma hanno un contenuto di fibra di carbonio intorno al 60.70% in peso. Come mostrato in Tabella 17, la densità apparente dei campioni da noi ottenuti risulta essere leggermente inferiore, circa 1,3-1,4 g/cm³ con dati pressoché costanti e confrontabili con il campione di riferimento (RIF), ma questo è dovuto solamente al contenuto di fibra di

carbonio che in questo caso è di circa il 50% in peso. La densità più elevata si ottiene per il composito ottenuto con le fibre trattate con DGEBA. Esse, probabilmente, riescono a compattarsi meglio e a riempire tutti gli spazi, aumentando quindi la densità dei campioni. Il resto dei compositi è caratterizzato da valori di densità apparente molto simili, circa 1,34 g/cm³.

3.7.2 Caratterizzazione termica dei compositi di seconda generazione

Tutti i campioni prodotti sono stati caratterizzati mediante analisi termogravimetrica (TGA, Thermo Gravimetric Analysis). Questa tecnica è molto utilizzata per ottenere informazioni sulla stabilità termica di un materiale e, in questo caso, è stata utilizzata anche per determinare il contenuto reale di fibra nel composito dopo la sua formatura e cura. Infatti, sfruttando la stabilità termica delle fibre di carbonio è possibile degradare selettivamente la matrice polimerica, nel nostro caso la resina epossidica, e ottenere un residuo corrispondente, con ottima approssimazione, alla quantità di fibra di carbonio contenuta nel campione analizzato. Il metodo utilizzato prevede una rampa di 20°C/min fino a 500°C in atmosfera inerte, temperatura alla quale è stato dimostrato che le fibre non degradano, seguita da un'isoterma di 15 minuti per portare a compimento la degradazione selettiva della matrice polimerica. Poi il campione viene raffreddato fino a 300°C, passato in aria, dopo un'isoterma per 15 minuti, e infine riscaldato con una rampa di 20°C/min da 300°C a 500°C. Questo permette di eliminare selettivamente il carbonio amorfo formatosi a seguito della degradazione della matrice polimerica in azoto. Il raffreddamento a 300°C prima del passaggio in aria consente di evitare la degradazione delle fibre di carbonio, meno reattive del residuo carbonioso della resina, e quindi rendere più accurata l'analisi.

Tutte le analisi sono state ripetute tre volte per ogni composito, prelevando il campione in zone diverse, in modo da garantire una composizione media significativa, che altrimenti potrebbe risultare falsata a causa degli errori indotti dal campionamento. Un esempio di termogramma ottenuto con il metodo discusso è riportato in Figura 60.

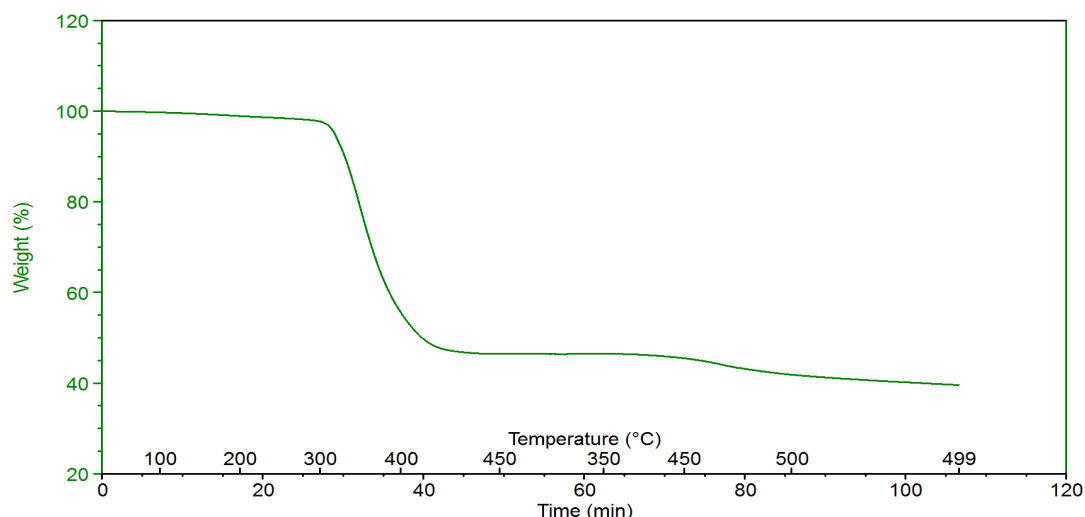


Figura 60- Esempio di termogramma TGA utilizzato per il calcolo del residuo dal composito con fibre trattate con idrossibenzammide

Come si può notare da Figura 60, la perdita di peso principale inizia a circa 320°C ed è dovuta alla degradazione ossidativa della resina, che continua fino a 500°C. La curva tende ad andare a plateau dopo circa 15 minuti di isoterma a 500°C. Il residuo finale è quindi attribuibile esclusivamente alle fibre rimaste e permette di conoscere la composizione fibra:resina dei campioni prodotti (Tabella 18). Considerando che per tutti i campioni l'alimentazione è pari al rapporto 40/60 in peso di fibra/resina, i valori ottenuti si possono considerare generalmente ben in accordo con quanto atteso. Nella tabella 19 sono, invece, riportati i risultati medi ottenuti, eseguendo la stessa analisi, in muffola su un quantitativo maggiore di campione. Piccole variazioni dei valori possono derivare dalla fase di impregnazione, dall'ossidazione parziale delle fibre e soprattutto dalla fase di campionatura. Infatti, una delle principali difficoltà nella fase di caratterizzazione di un materiale composito risiede nel prelevare un campione rappresentativo.

| Campione | 1°Ripetizione | 2°Ripetizione | 3°Ripetizione | Media | |
|----------|---------------|---------------|---------------|---------|----------|
| | % Fibra | % Fibra | % Fibra | %Fibra | %Matrice |
| RIF | 73 | 62 | 60 | 65 ± 7 | 35 ± 7 |
| CFD | 43 | 35 | 60 | 46 ± 13 | 54 ± 13 |
| CFND | 29 | 43 | 61 | 44 ± 16 | 56 ± 16 |
| CFI | 42 | 40 | 69 | 50 ± 16 | 50 ± 16 |
| CFL | 38 | 38 | 25 | 33 ± 8 | 67 ± 8 |
| CFox | 43 | 40 | 63 | 49 ± 12 | 51 ± 12 |

Tabella 18- % Residuo da analisi TGA su compositi

| | Ripetizione in muffola | |
|-----------------|-------------------------------|------------------|
| Campione | % Fibra | % Matrice |
| RIF | 54 | 46 |
| CFD | 53 | 47 |
| CFND | 43 | 57 |
| CFI | 54 | 46 |
| CFL | 47 | 53 |
| CFox | 47 | 53 |

Tabella 19- Contenuto di fibra %da analisi in muffola sui nuovi compositi

L'aumento della % di fibra rispetto a quella in alimentazione è dovuto ad una parziale fuoriuscita della resina fluida dallo stampo sotto pressione. Alcuni campioni hanno mostrato, in maniera inattesa, la presenza di un contenuto ridotto di fibra. Questo comportamento anomalo è sicuramente dovuto alle problematiche di campionamento. Il materiale, infatti, risulta decisamente più fragile, e quindi più facilmente campionabile in quei punti dove si creano accumuli di resina. La mancanza di evidenti depositi di resina all'esterno del campione fa comunque pensare che la composizione media totale sia molto più simile all'alimentazione di quanto determinato mediante TGA. In Figura 61 viene rappresentata una sovrapposizione dei termogrammi TGA più rappresentativa.

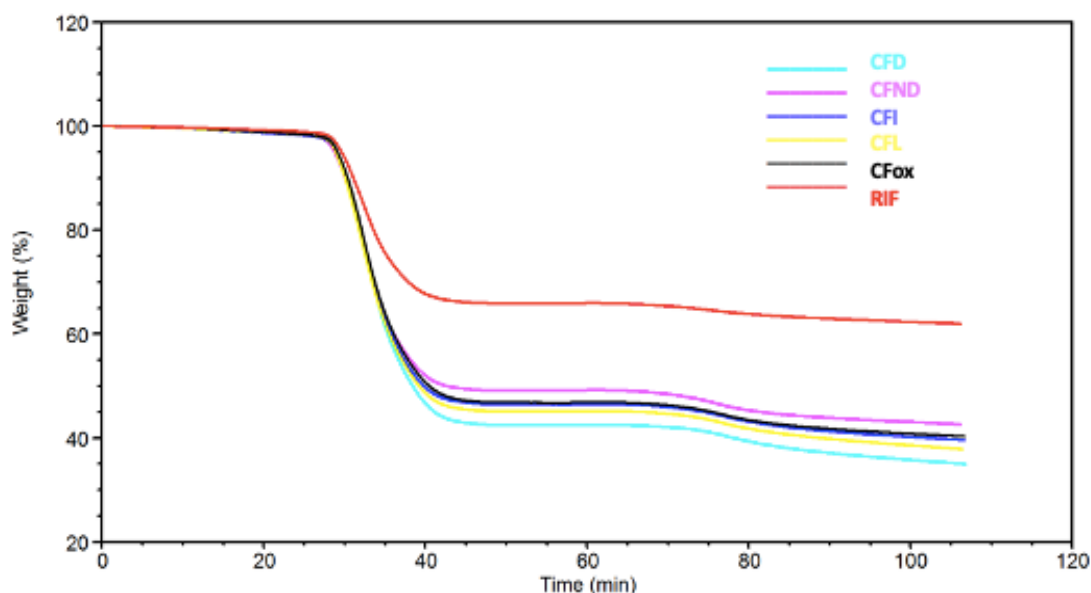


Figura 61- Sovrapposizione dei termogrammi ottenuti dalla seconda ripetizione in TGA

Al fine di valutare il grado di reticolazione della resina, tutti i campioni sono stati sottoposti ad un'analisi DSC. Questo step è cruciale per poter proseguire con le successive analisi di caratterizzazione. Perché se la resina non fosse reticolata completamente all'interno della

termopressa, andrebbe ad inficiare tutti i risultati successivi. Un esempio di termogramma ottenuto è quello sottostante (Figura 62).

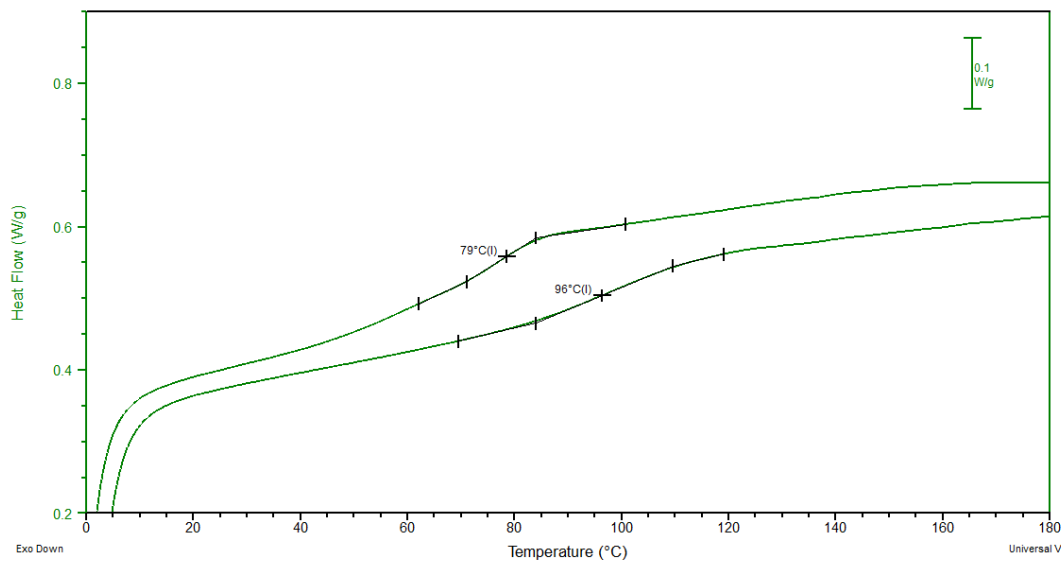


Figura 62- Termogrammi DSC in primo e secondo riscaldamento di un composito reticolato per valutare la necessità di un trattamento di post-cura

Passando dal primo al secondo ciclo di riscaldamento, la temperatura di transizione vetrosa del composito aumenta di circa 20°C. Questo comportamento evidenzia una non completa reticolazione della resina che quindi necessita di un trattamento di post cura (spesso necessario per i materiali compositi). Questo trattamento è stato eseguito in una stufa a 130°C per un'ora. Di seguito, viene mostrata la sovrapposizione dei primi cicli di riscaldamento DSC effettuata su tutti i compositi sia prima del trattamento di post-cura (Figura 63) che dopo (Figura 64). In Tabella 20 vengono riportate le T_g registrate in entrambe le analisi DSC.

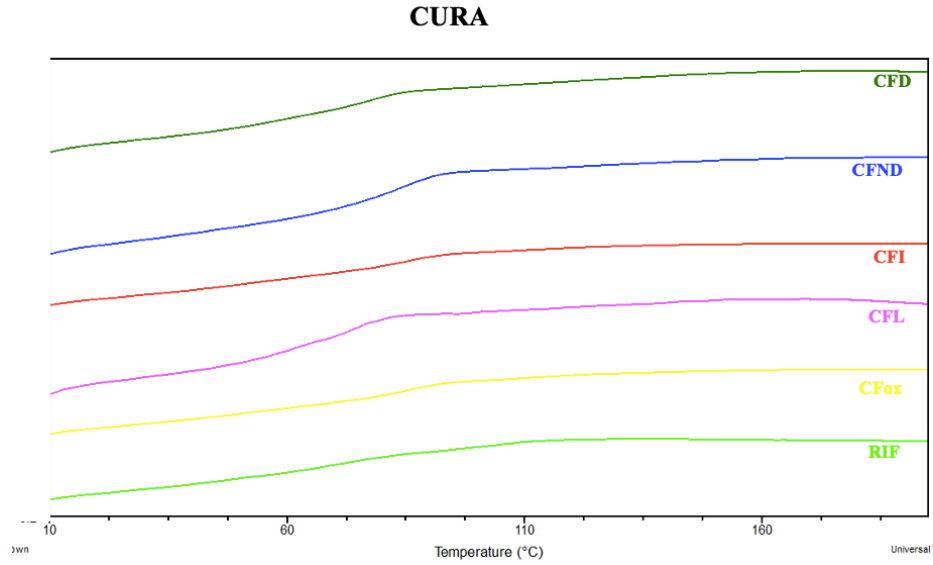


Figura 63- Sovrapposizione termogrammi DSC (1°Ciclo) dei compositi dopo la reticolazione in termopressa

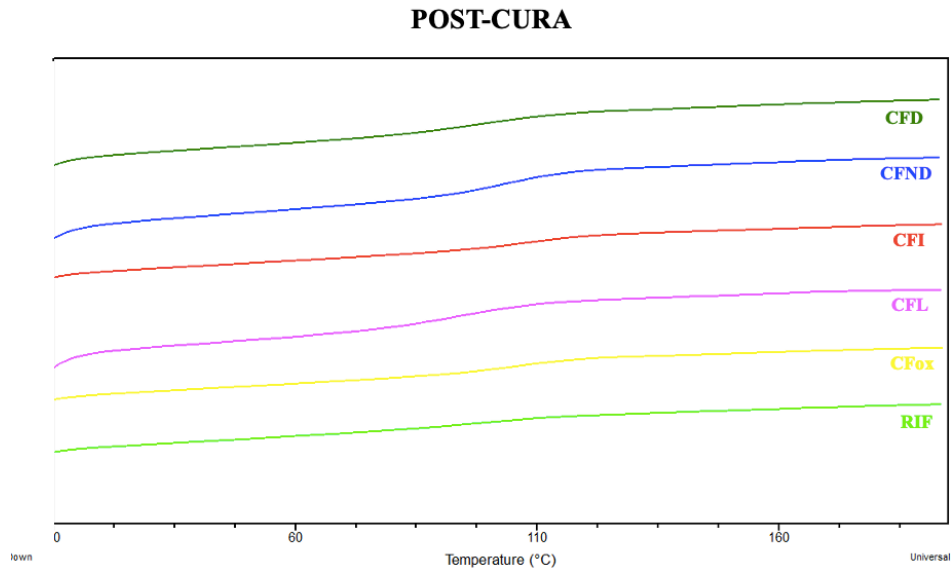


Figura 64- Sovrapposizione termogrammi DSC (1°Ciclo) dei compositi in seguito al trattamento di post-cura

| | Cura | Post-cura |
|------------------|----------------|------------------|
| Composito | Tg (°C) | Tg(°C) |
| RIF | 73 | 90 |
| CFD | 79 | 96 |
| CFND | 83 | 98 |
| CFI | 82 | 104 |
| CFL | 59 | 92 |
| CFox | 85 | 102 |

Tabella 20- Tg registrate durante le analisi DSC

Dopo il trattamento di post-cura, tutti i provini presentano T_g tra i 90 e i 105°C.

3.7.3 Caratterizzazione meccanica dei compositi di seconda generazione

Tutti i campioni prodotti sono stati analizzati tramite analisi dinamico meccanica (DMA) in modalità three point bending, una tecnica che permette di misurare modulo conservativo (E') e T_g di un materiale. In Figura 65 è riportato, a titolo di esempio, lo spettro DMA del composito di fibre trattate con il DGEBA in cui si osserva la presenza di un solo fenomeno di rilassamento del modulo E' (curva gialla), mentre il $\tan\delta$ (curva blu) ha un massimo che viene attribuito alla transizione vetrosa della resina.

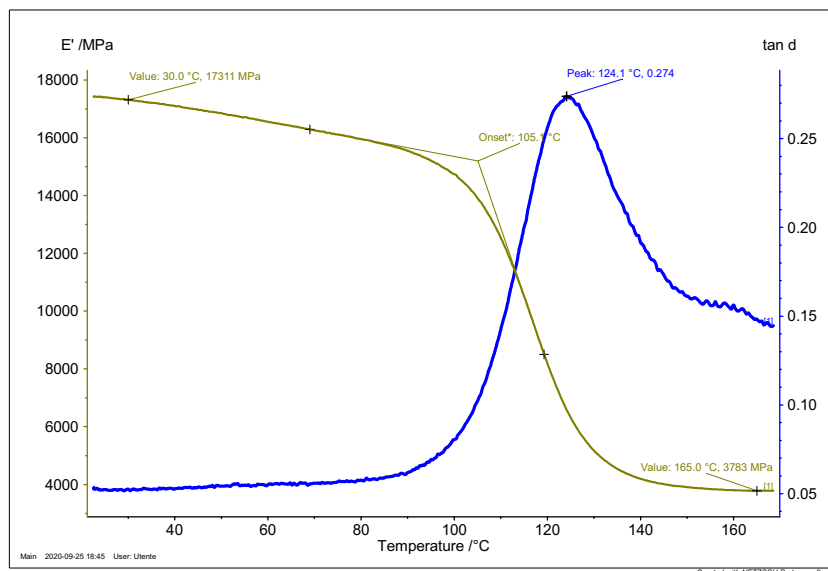


Figura 65- Analisi DMA del campione CFD (trattato con sizing di DGEBA)

In Tabella 21 sono riportati i valori sperimentali ottenuti dall'analisi DMA di tutti i campioni, mentre le sovrapposizioni complete dei termogrammi DMA sono mostrate in Figura 66 (E') e Figura 67 ($\tan\delta$).

Come è possibile notare dai risultati riportati in tabella 21, il modulo conservativo maggiore è posseduto dal composito costituito dalle fibre pirogassificate tal quali ottenute nell'impianto pilota semi-industriale, poi da quello con le fibre ossidate trattate unicamente con il DGEBA. Seguono, in ordine, il composito realizzato con le fibre ossidate tal quali, quello con fibre trattate con acido nitrico e DGEBA e infine quelle trattate con idrossibenzammide e il

composito con fibre vergini. Il valore della Tg dipende sostanzialmente dal grado di reticolazione della resina e dalla sua interazione con la fibra. L'E' è influenzato dalla presenza delle fibre di carbonio, ciò vuol dire che maggiore è il quantitativo di fibra maggiore sarà il valore di E', d'altra parte, però, se le fibre sono secche (poco bagnate dalla resina) tendono a slittare una sull'altra e quindi il valore di E' diminuisce. Questo è il problema riscontrato, sicuramente, con il composito in fibre vergini. In effetti, i tappetini di fibre vergini sono apparsi, fin da subito, quelli peggio realizzati e questo si è riflesso nella qualità del composito realizzato e sulle sue proprietà meccaniche. Tuttavia, è da considerare che i dati riportati derivano da una singola analisi, perciò non è possibile riportare un errore associato ai risultati. Per avere dei dati attendibili è necessario condurre più ripetizioni.

| <i>Campione</i> | <i>Tg (°C)</i> | <i>E' *(MPa)</i> |
|-----------------|----------------|------------------|
| RIF | 128 | 5565 |
| CFND | 123 | 15854 |
| CFD | 124 | 17311 |
| CFI | 130 | 7771 |
| CFox | 126 | 16874 |
| CFL | 118 | 21861 |

*Tabella 21- Valori ottenuti dall'analisi DMA in modalità 3pb, frequenza 1Hz e ampiezza 20 micron (*valore a 30°C)*

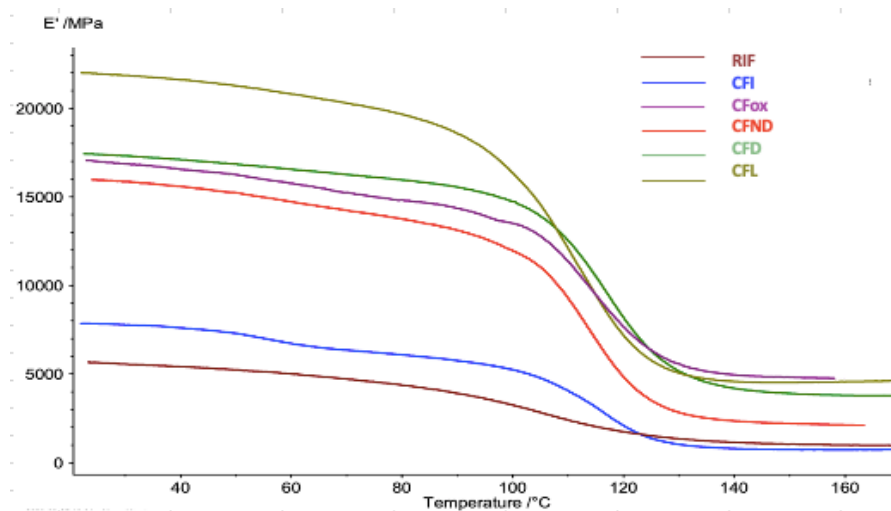


Figura 66- Sovrapposizione andamenti DMA di E' dei compositi testati

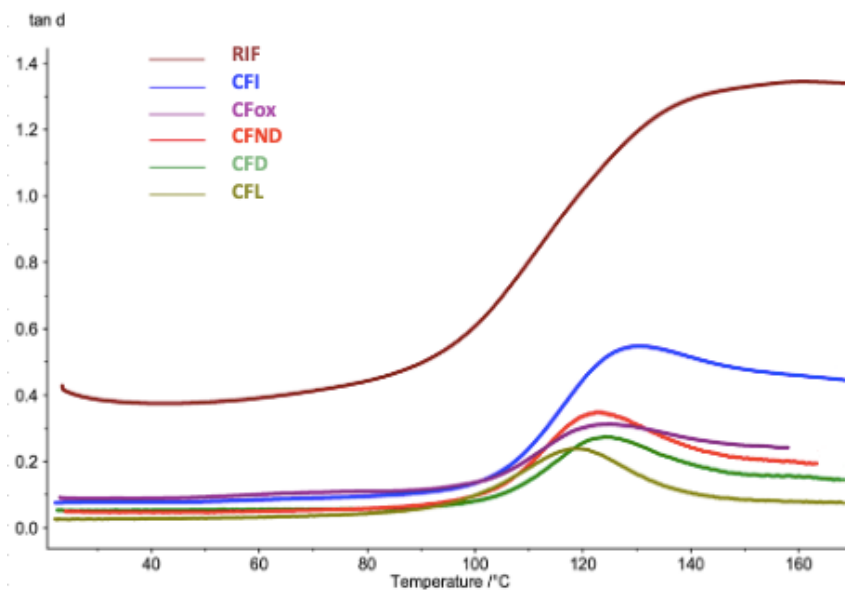


Figura 67- Sovrapposizione degli andamenti DMA dei tan δ dei compositi testati

I diversi compositi ottenuti con fibre di riciclo e, ai fini del confronto, campione realizzato con fibre vergini (RIF) sono stati sottoposti ad analisi meccanica in trazione al dinamometro. Durante la prova, il campione viene bloccato dalle pinze (Figura 68) e viene tirato a velocità costante fino a rottura: lo strumento registra la forza necessaria a deformare il provino in funzione dello spostamento della pinza superiore.



Figura 68- Provino bloccato dalle pinze del dinamometro

Da queste misure si ottiene il tipico diagramma sforzo/deformazione, ottenuto per normalizzazione delle grandezze direttamente misurate rispetto alle dimensioni del provino stesso (la forza normalizzata per la sezione del provino e l'allungamento per il tratto utile iniziale). In Figura 69 è riportata la sovrapposizione degli andamenti più rappresentativi per

ogni campione. I dati sperimentali significativi ottenuti da questo tipo di analisi sono il modulo di Young, il carico massimo a rottura e l'allungamento percentuale a rottura, il cui valor medio è riportato nelle Figure, rispettivamente, da 70 a 72. Tutti i campioni presentano un andamento simile, tipico dei materiali compositi in fibra di carbonio a matrice epossidica. Essi, infatti, non presentano un punto di snervamento, sono soggetti ad una deformazione elastica, ma non plastica e vanno incontro ad una rottura fragile.

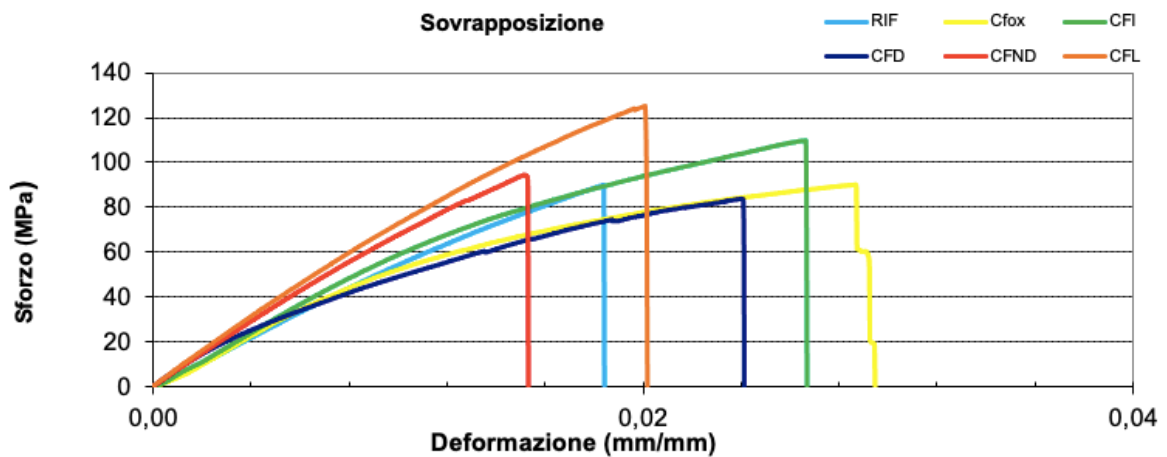


Figura 69- Sovrapposizione degli andamenti sforzo-deformazione più rappresentativi dei vari compositi testati.

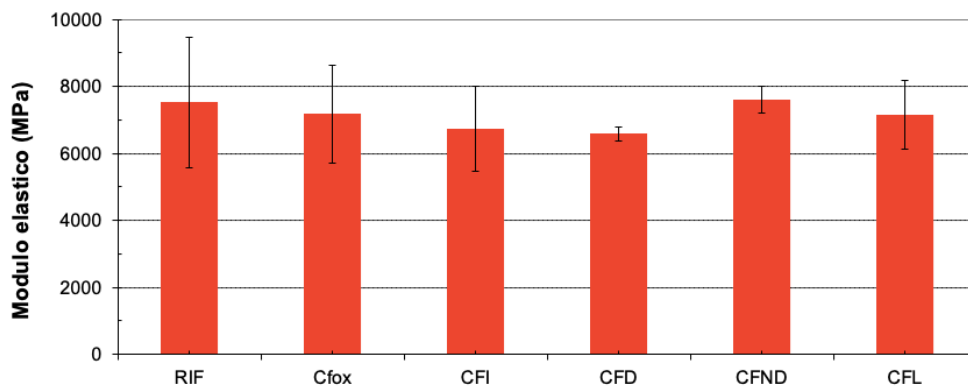


Figura 70- Valori medi del modulo elastico (o di Young) dei vari campioni messi a confronto ottenuti con le prove a trazione

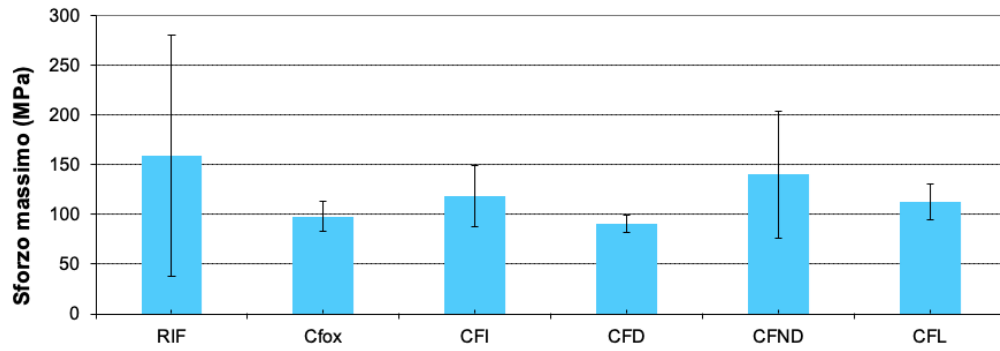


Figura 71- Valori medi del carico a rottura dei vari campioni messi a confronto ottenuti con le prove a trazione

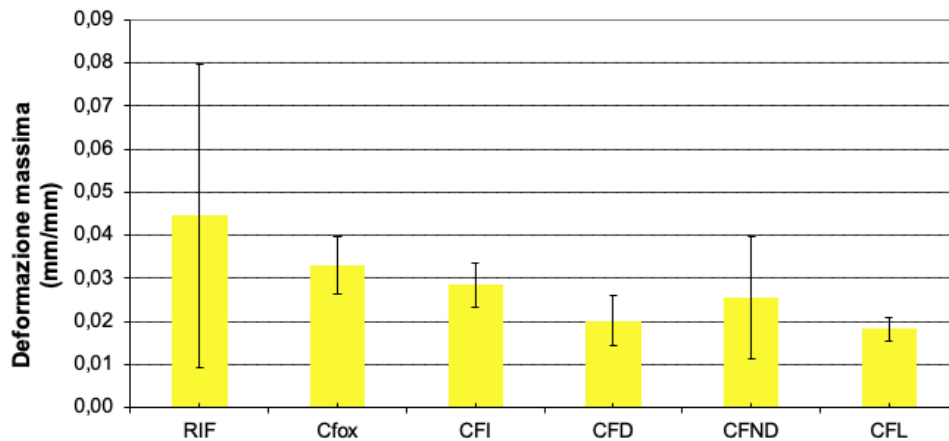


Figura 72- Valori medi di deformazione massima a rottura dei vari campioni messi a confronto ottenuti con le prove a trazione

Sono state eseguite delle prove meccaniche, anche in modalità di flessione, utilizzando lo stesso dinamometro usato per le prove di trazione, ma variando l'accessorio della macchina. In figura 73 è riportato il tipo di strumento necessario per condurre queste analisi.



Figura 73- Accessorio per condurre prove di flessione

Durante la prova di flessione la superficie inferiore del provino laminato è sottoposta a carico di trazione, la superficie superiore a carico di compressione, mentre nella parte centrale non risulta nessuno sforzo di trazione o compressione. Inoltre, in questa configurazione di prova, si verificano sollecitazioni di taglio in piano, che possono essere ridotte scegliendo un'ampia distanza in relazione allo spessore del provino.

Per ottenere risultati accurati e riproducibili durante le prove di flessione, è obbligatorio un allineamento accurato di tutti i supporti e punzoni relativi agli accessori.

Secondo norma ASTM D790 l'indice di spessore da utilizzare per i provini è di 32:1, nel nostro caso avendo spessori di circa 2 mm, la lunghezza dello span è stata di circa 64 mm. Anche in questa modalità si registrano curve carico-deformazione analoghe a quelle delle prove a trazione e si determina il carico massimo che il materiale sopporta prima di rompersi. Il software fornisce i valori di corsa (mm) e carico (kN), questi valori vengono normalizzati utilizzando le seguenti formule, fornite dalla normativa ASTM D790:

$$\sigma_f = 3PL/2bd^2 \quad \varepsilon_f = 6Dd/L^2$$

σ = sollecitazione delle fibre esterne nel punto medio (MPa)

P=carico in un dato punto della curva di deformazione del carico (N)

L=span di supporto, mm

b=larghezza del campione testato (mm)

d=spessore del campione testato (mm)

ε_f = deformazione della superficie esterna, (mm/mm)

D= massima deflessione del centro del fascio (mm)

I valori medi dei dati sperimentali ottenuti per ogni campione sono riportati nelle Figure da 73 a 75. In particolare: modulo a flessione (Figura 73), sforzo massimo (Figura 74) e deformazione massima (Figura 75). In Figura 76 è mostrata la sovrapposizione delle curve sforzo-deformazione più rappresentative.

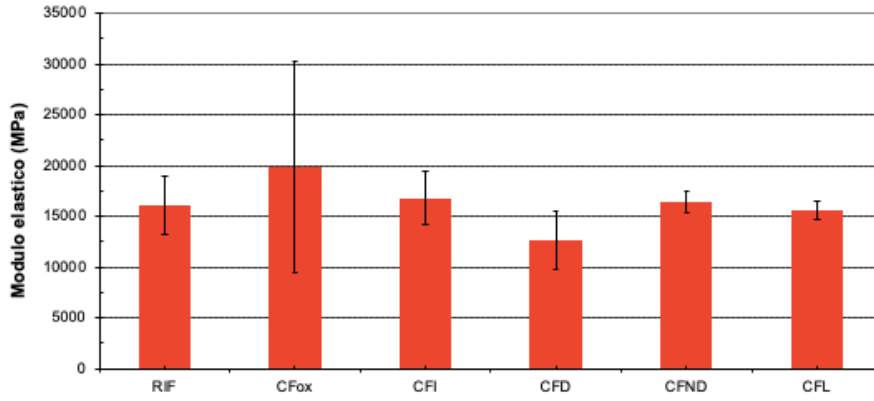


Figura 73- Valori medi del modulo a flessione dei vari campioni messi a confronto

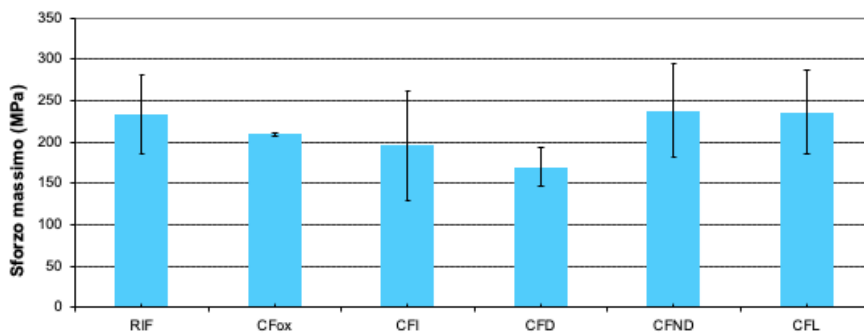


Figura 74- Valori medi del carico massimo a flessione dei vari campioni messi a confronto

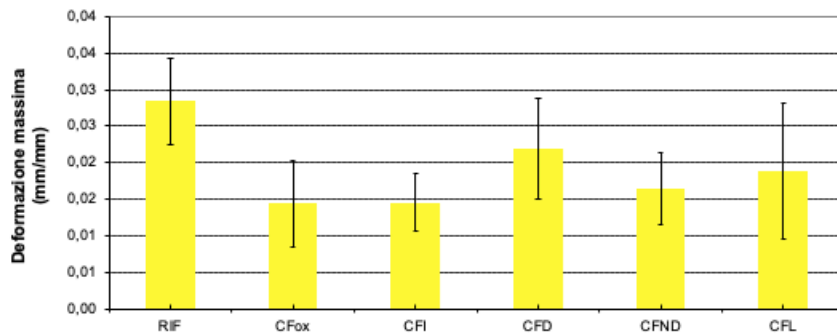


Figura 75- Valori medi della deformazione massima a flessione dei vari campioni messi a confronto

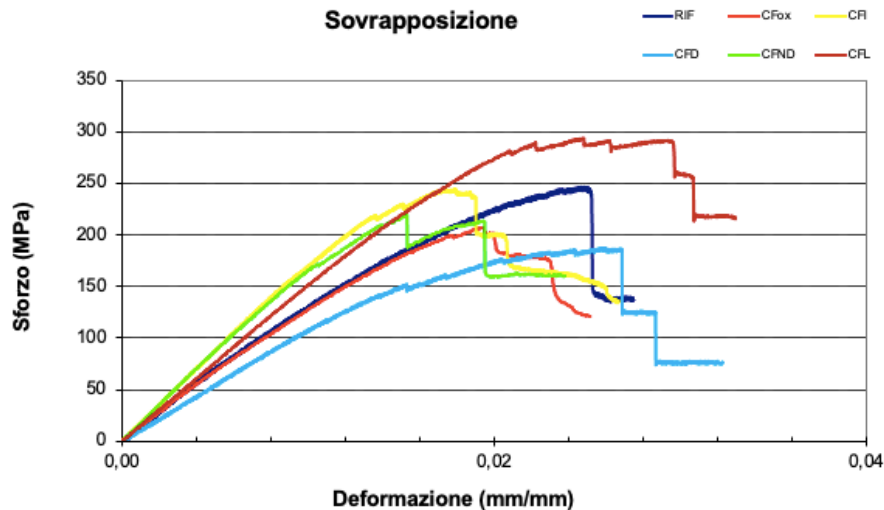
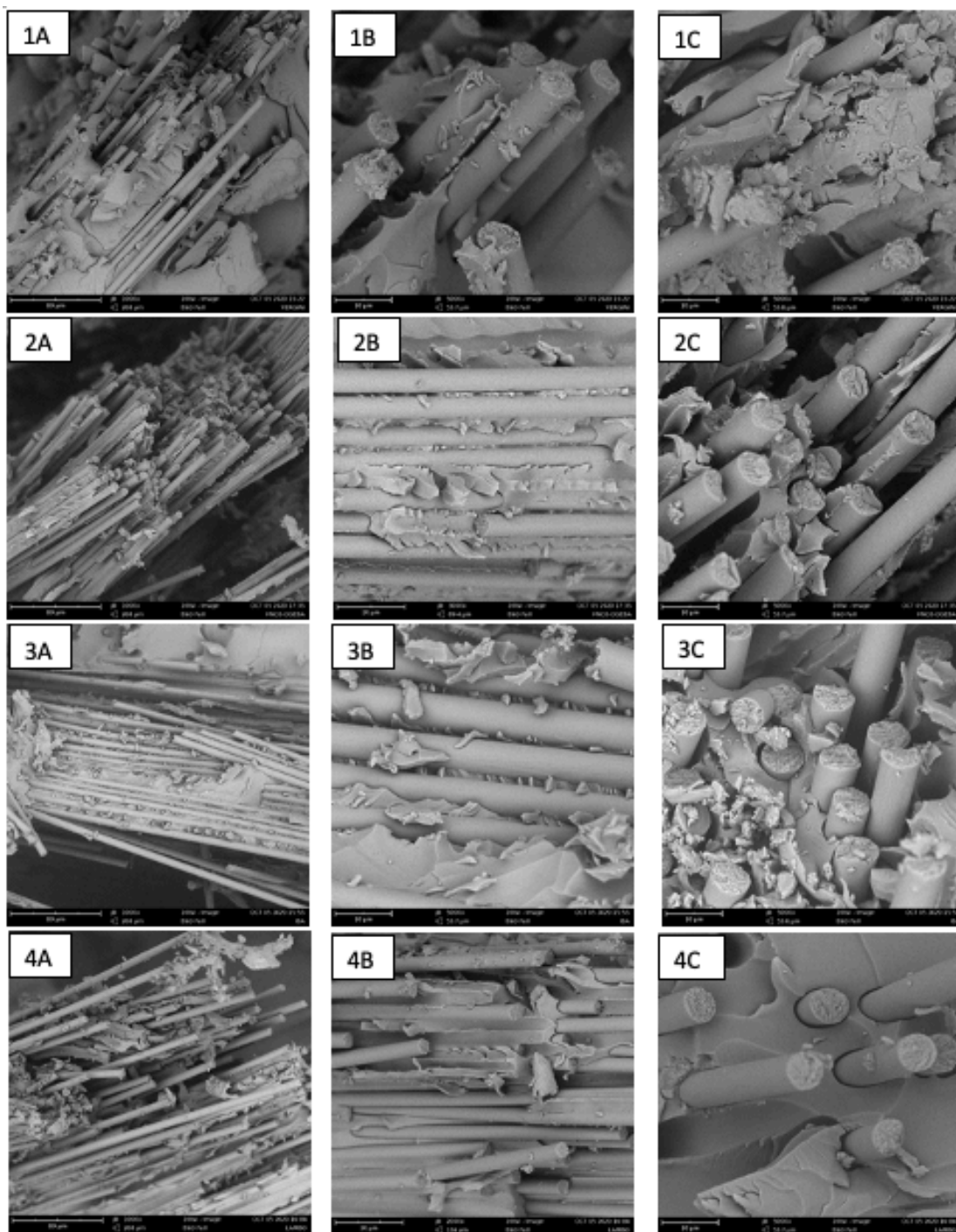


Figura 76- Sovrapposizione curve sforzo/deformazione più rappresentative dei campioni testati a flessione

3.7.4 Analisi superfici di frattura dei materiali compositi di seconda generazione

I provini fratturati sono stati sottoposti ad analisi SEM per osservare le superfici di frattura e determinare se i vari trattamenti possano aver influito macroscopicamente sull'adesione fibra-matrice. Dall'analisi delle immagini (Figura 77), non si osservano particolari differenze tra i diversi compositi. Le fibre appaiono abbastanza pulite eccetto nel caso delle vergini, in questo caso i maggiori residui di resina sulla superficie della fibra potrebbe provare una migliore adesione fibra-matrice. Come riscontrato nelle prove meccaniche, in cui i risultati ottenuti sembrano essere tutti confrontabili, anche le superfici di frattura lo sono. Le superfici di frattura dei compositi realizzati con fibre trattate con opportuni agenti di sizing non risultano particolarmente differenti da quelli ottenuti usando le fibre pirogassificate tal quali. Infatti, nessuna immagine sembra mostrare una notevole deformazione della matrice in corrispondenza delle fibre, questo comportamento è anche dovuto alla natura fragile della resina epossidica che quindi raggiunge la frattura senza deformarsi in maniera plastica.



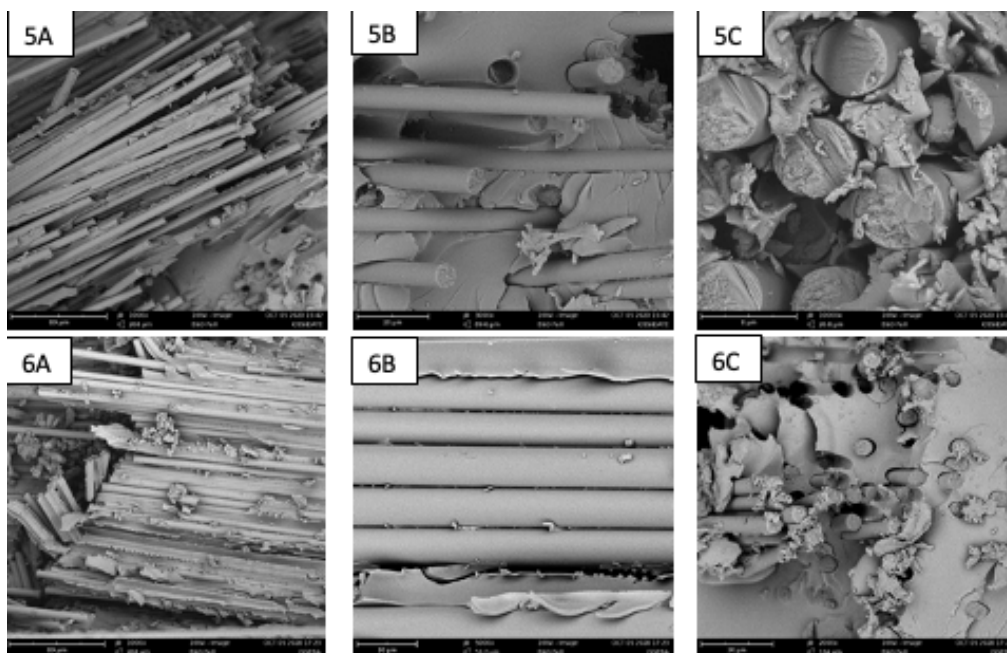


Figura 77 – Immagini SEM delle superfici di frattura del composito realizzato con: fibre vergini (1), fibre riciclate trattate con DGEBA + HNO₃ (2), fibre riciclate trattate con Idrossibenzammide (3), fibre riciclate ottenute da un impianto esterno (4), fibre riciclate tal quali (5), fibre riciclate trattate con DGEBA (6).

4. CONCLUSIONI

Il presente lavoro ha analizzato la qualità delle fibre di carbonio riciclate mediante pirogassificazione ottenute attraverso l'ottimizzazione dei diversi parametri del processo di gassificazione a confronto con le caratteristiche delle fibre vergini

Su scarti di prepreg di un'importante azienda automobilistica, è stato, prima di tutto, ottimizzato il processo di gassificazione mantenendo costante il processo di pirolisi al variare del tempo in atmosfera ossidante. Dall'analisi dei diametri, delle immagini al SEM e delle prove di trazione sulle singole fibre di carbonio ottenute a diversi tempi è stato osservato che dopo 50 minuti si ottiene la completa rimozione del char pirolitico e come anche le condizioni di termoossidazione più spinte non abbiano avuto effetti significativamente negativi sulle fibre, mantenendo in tutti i casi una buona qualità del materiale, molto simile a quella delle fibre vergini di partenza. Arrivando, infatti, a due ore di trattamento di gassificazione, il diametro è rimasto pressoché costante, quindi il trattamento non ha intaccato negativamente la superficie della fibra. Le fibre appaiono, naturalmente, completamente pulite dal char pirolitico e le prestazioni meccaniche sono fortemente confrontabili con quelle delle fibre vergini. Questo suggerisce che, in un impianto industriale, se dovessero essere trattate matrici polimeriche di tipo diverso da quella epossidica utilizzata in questo lavoro, richiedenti un tempo maggiore di ossidazione per rimuovere, dalla superficie delle fibre, il carbonio amorfo derivante dalla degradazione della resina, la finestra di lavoro può essere ampliata, in quanto le proprietà meccaniche appaiono stabili entro i 120 minuti di ossidazione. Allo stesso modo, un trattamento di gassificazione più spinto potrebbe essere utilizzato nell'ottica di sostituire un trattamento aggiuntivo (sizing) con chemicals per preparare la superficie delle fibre recuperate, all'adesione fibra-matrice.

Per proseguire il lavoro e preparare nuovi composti di seconda generazione sono state scelte le fibre gassificate a 50 minuti, in quanto rappresentano un buon compromesso tra proprietà meccaniche, dimensione del diametro e aspetto qualitativo della superficie.

Inoltre, è stato sperimentato un nuovo metodo di produzione di materiali compositi, non più basato sul mescolamento manuale della resina epossidica e delle fibre recuperate, ma basato sulla realizzazione di veri e propri strati TNT di fibre di carbonio alternati a strati di resina. Questo è stato necessario per usare un metodo che garantisca il più possibile un buon controllo

dello spessore del tappetino di fibre e poi del composito finale al fine di un reale confronto tra i vari campioni ottenibili rispetto al comportamento dei provini di fibre vergini.

Questa procedura è stata utilizzata per la produzione di provini piani (lastre) di materiali compositi.

Dall'analisi termogravimetrica, condotta su ogni composito realizzato, si è evinto che la composizione fibra/matrice è abbastanza simile a quella di alimentazione.

Dall'analisi dei risultati sia delle prove meccaniche di trazione che di flessione è possibile constatare che quello costituito dalle sole fibre ossidate tal quali derivanti dal solo trattamento di piro-gassificazione (quindi senza nessun trattamento successivo di sizing o di ossidazione con acido nitrico), mostra proprietà meccaniche, dal punto di vista dei moduli e degli sforzi massimi a rottura, similari a quello ottenuto utilizzando fibre vergini. I materiali contenenti fibre pirogassificate che hanno subito il post-trattamento di modifica superficiale (sizing o ossidazione) mostrano proprietà meccaniche apparentemente di poco inferiori a quelle non trattate.

Questo comportamento suggerisce che le fibre pirogassificate possano essere utilizzate anche direttamente per la realizzazione di nuovi materiali compositi di seconda generazione con resine epossidiche senza la necessità di un trattamento di sizing. Quindi la piro-gassificazione condotta in maniera controllata e ottimizzata (come studiata nella prima parte del lavoro di tesi) restituisce delle fibre caratterizzate dalla presenza di gruppi funzionali ossidati (acidi, idrossili, epossidi, ecc) sufficienti a garantire una buona adesione fibra-matrice. Trattamenti di sizing che se ottimizzati possono comunque incrementare ulteriormente le buone prestazioni ottenute rispetto al comportamento delle fibre vergini che necessitano di tale trattamento.

5. PARTE SPERIMENTALE

5.1 Reagenti e materiali

- Ritagli di prepreg, forniti da una ditta di automobili, che per motivi di riservatezza industriale non verrà nominata. I ritagli sono costituiti da fibre (Toray T700-6K) unidirezionali discontinue a maglie grosse impregnate da una matrice epossidica. I campioni sono rivestiti da una doppia pellicola protettiva (una verde e una gialla, come riportato in figura 78) per un contributo al peso del campione del 33,5 %.



Figura 78- prepreg con pellicole protettive

- Fibre di carbonio vergine Toray T700-6K
Come agenti di sizing sono stati impiegati:
- Idrossibenzammide 98% CAS 619-57-8 della Sigma-Aldrich
- Acido nitrico $\geq 65\%$ CAS 7697-37-2 della Sigma-Aldrich
- DGEBA CAS 1675-54-3 della Sigma-Aldrich
- Resina epossidica utilizzata per la realizzazione dei compositi di seconda generazione: è stata preparata utilizzando il prepolimero EC157 (Resina-) e indurente W61 (Indurente-), preparati seguendo le informazioni riportate sulla scheda tecnica fornita dall'azienda. Si riportano in Tabella, le caratteristiche di viscosità e densità del sistema epossidico bicomponente utilizzato:

| COMPONENTE | Viscosità a 25°C (mPa·s) | Densità a 25°C (g/mL) |
|------------|--------------------------|-----------------------|
| EC157 | 500-600 | 1,14 - 1,16 |
| W61 | 5-15 | 0,94 - 0,96 |

- Agente distaccante: Chemlease PMR90, con cui rivestire gli stampi.
- Nastro adesivo a basso residuo resistente ad alte temperature utilizzato per delimitare le pareti dello stampo e favorire il rilascio del provino a fine cura.

- Stampo di alluminio 120x120x3 mm costituito da una cavità e un contro-stampo progettato appositamente per permettere alla resina in eccesso di uscire tramite i bordi.

Tutti i solventi, i reagenti e le resine sono state utilizzate tal quali senza ulteriori purificazioni.

5.2 Strumenti e metodi

5.2.1 Caratterizzazione del campione di prepreg.

Le analisi FT-IR in modalità ATR sono state effettuate impiegando uno spettrometro Bruker Alpha equipaggiato con cristallo di diamante. Per le analisi sono stati utilizzati 64 scan da 400cm^{-1} a 4000cm^{-1} con risoluzione pari a 4cm^{-1} .

Le analisi termogravimetriche (TGA) sono state eseguite impiegando una TGA modello STD Q600 della TA Instruments impiegando crogioli in platino ed aliquote di campione tra gli 8 ed i 20 mg. In particolare, si sono seguiti i seguenti programmi:

- Quantificazione rapporto % fibra-matrice: rampa da temperatura ambiente a 500°C ad una velocità di $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ in atmosfera inerte, isoterma di 30 minuti, raffreddamento fino a 300°C (velocità $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$), passaggio ad atmosfera ossidante, rampa a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a 500°C e isoterma di 60 minuti.
- Simulazione del processo di pirogassificazione: rampa da temperatura ambiente a 500°C a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ in atmosfera inerte, isoterma 15 minuti, passaggio ad atmosfera ossidante ed isoterma per 120 minuti.
- Prove di degradazione: rampa da temperatura ambiente fino a 600°C a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ in atmosfera inerte, passaggio ad atmosfera ossidante ed isoterma per 20 minuti.

Le prove di calcinazione e simulazione del processo di pirogassificazione sono state eseguite utilizzando una muffola NABERTHERM modello Program Controller S27.

Nello specifico, si sono seguiti i seguenti procedimenti:

- Quantificazione rapporto % fibra matrice: rampa ad una velocità di $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ da temperatura ambiente fino a 500°C in atmosfera inerte, isoterma di 30 minuti, raffreddamento fino a 300°C , rampa $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a 500°C e isoterma a di 60 minuti (atmosfera con ossigeno).
- Studio della cinetica del processo di piro-gassificazione:

- pirolisi: rampa di 8-10°C /min fino a 500°C isoterma 10 minuti in atmosfera inerte; per queste simulazioni sono stati pesati 3 crogioli ciascuno pesato a fine della rampa di riscaldamento e ogni 5 minuti.
- gassificazione: isoterma di 120 minuti in atmosfera ossidante, per queste simulazioni sono stati pesati 3 crogioli ciascuno ogni 10 minuti di trattamento.

5.2 Caratterizzazione delle fibre ottenute dal processo di riciclo

Le analisi morfologiche e di composizione superficiale, sono state eseguite con uno Scanning Electron Microscope (SEM) Phenom ProX su campioni di fibre ottenuti a diversi tempi di gassificazione. Le analisi Energy dispersive X-rays (EDX) sono state eseguite con un SEM Phenom ProX al fine di misurare la quantità di ossigeno superficiale.

Le prove di trazione sono state effettuate a temperatura ambiente tramite un dinamometro Remet TC10 equipaggiato con cella di carico da 10 N, una velocità di spostamento della traversa di 3 mm/min ed una frequenza di acquisizione di 50 punti al secondo; lo strumento è dotato di due pinze regolabili che permettono di applicare una deformazione costante al materiale, la cella di carico registra la forza opposta dal provino alla trazione, fino alla rottura del campione. I dati ottenuti dall'analisi sono registrati dallo strumento come una forza (N) in funzione di uno spostamento (mm). Questi dati sono stati successivamente elaborati e normalizzati per ottenere delle curve sforzo (MPa) deformazione (adimensionale).

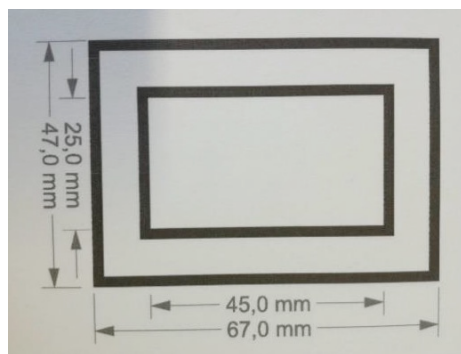


Figura 79- Cornice impiegata nella preparazione dei campioni per prove di trazione su fibra singola

Per ogni tipologia di fibra gassificata, sono stati preparati 12-15 provini composti da una singola fibra. Il campionamento di ogni singola fibra è stato effettuato adagiando la fibra al centro della mascherina di carta (Figura 79) con le due estremità ricoperte da nastro biadesivo e colla. La funzione delle cornici di carta è quella di fungere da supporto per migliorare la maneggevolezza del campione, è stato, inoltre, possibile, in questo modo, effettuare l'aggraffaggio alla macchina

e la successiva prova di trazione. Subito prima dell'inizio della prova la cornice in carta viene tagliata per poter permettere di applicare il carico direttamente sulla fibra.

5.2.3 Trattamento di sizing sulle fibre riciclate.

Le fibre di carbonio riciclate sono state trattate con tre diverse procedure:

- 1) Le fibre sono state immerse in una soluzione di acido nitrico concentrato per due ore, al fine di pulire e polarizzare ulteriormente le stesse. Successivamente, dopo lavaggio con acqua deionizzata per rimuovere residui di acido dalla superficie, le fibre di carbonio attivate sono state ulteriormente trattate con una soluzione all'8% di DGEBA in acetone per cinque ore. Infine, sono state inserite in una stufa sottovuoto a 90°C per due ore per far evaporare totalmente l'acqua.
- 2) La medesima procedura è stata eseguita evitando il lavaggio con acido nitrico (agente ossidante), in modo da valutare l'efficacia dei gruppi funzionali presenti sulla superficie delle fibre in seguito alla fase di ossidazione e se fossero sufficienti a garantire una buona interazione tra la superficie della fibra e l'agente di sizing scelto (DGEBA)(189).
- 3) Allo stesso modo è stato testato come agente di sizing una soluzione di idrossibenzammide (187, 188) all'1% w/w in etanolo.

5.2.4 Realizzazione compositi in fibra di carbonio riciclata.

Per la fase di formatura e cura è stata utilizzata una pressa riscaldata, modello DAN12T4CPT, a piastre riscaldate (fino a 400 °C) prodotta da Monti Sistemi e dotata di raffreddamento delle piastre ad acqua.

Le fibre di carbonio sono state separate manualmente ed in seguito tagliate a lunghezza di circa 2,5 cm; al fine di un composito il più omogeneo possibile è stato implementato un metodo per produrre dei tappetini di fibre riciclate basato sul principio del paper making (189).

Le fibre ossidate sono state trattate impiegando gli agenti di sizing citati precedentemente mantenendo il sistema sotto continua agitazione. Le fibre vergini, invece, sono state disperse solamente in acqua deionizzata. Successivamente alla loro dispersione, tutte le soluzioni contenenti le fibre sono state filtrate tramite un imbuto Buchner di dimensioni opportune per poter ottenere dei tappetini di fibre come in figura 80, ottenendo tappetini di fibre vergini, fibre riciclate tal quali e fibre riciclate con agente di sizing.



Figura 80- Esempio di tappetino di fibre ottenuto con filtro Buchner

I tappetini così ottenuti sono stati miscelati con un prepolimero EC 157 e l'opportuno agente indurente W61, ottenendo così prepregs con rapporto % fibra/matrice di 40/60 i quali sono stati inseriti in uno stampo in alluminio, trattato in precedenza con un agente distaccante e avente le estremità laterali chiuse con il nastro adesivo resistente alle alte temperature.

Lo stampo, chiuso superiormente con una piastra quadrata in alluminio (Figura 81), anch'essa trattata con distaccante, è stato quindi inserito nella termopressa ed è stato applicato il ciclo di stasi e reticolazione.



Figura 81- Stampo e controstampo

Al termine del processo, le piastre sono state portate a temperatura ambiente con un sistema di raffreddamento ad acqua e lo stampo è stato estratto manualmente.

Sulla base di precedenti lavori dello stesso gruppo di ricerca, sono state utilizzate le seguenti condizioni per il processo di cura dei materiali prodotti:

- Stasi a 70°C.
- Reticolazione a 110°C.

Prima di procedere alla caratterizzazione, si è proceduto al calcolo della densità apparente dei singoli provini.

5.2.5 Caratterizzazione dei compositi in fibra riciclata.

Le analisi DSC sono state effettuate impiegando uno strumento TA Instruments Q2000 dotato di sistema di raffreddamento RCS. Le misure sono state fatte impiegando crogioli standard in alluminio adottando un programma di temperatura consistente in due riscaldamenti da 0°C fino a 200°C con velocità 20°C/min in azoto, inframezzati da una rampa di raffreddamento da 200°C a 0°C a 20°C/min.

Le analisi TGA sono state condotte impiegando il medesimo strumento TA citato precedentemente.

Le analisi dinamico meccaniche (DMA) sono state eseguite con un analizzatore NETZSCH 242 E Artemis in modalità three-point bending, utilizzando una frequenza di oscillazione di 1Hz e ampiezza di oscillazione di 20 μ m, con riscaldamento da RT fino a 150°C a 3°C/min; i campioni per l'analisi in DMA sono stati ottenuti tagliando gli opportuni provini in sezioni di circa 50 \times 8 \times 2 mm.

Le prove di trazione sono state effettuate a temperatura ambiente con una macchina per prove di trazione di tipo Instron (REMET TC10) equipaggiata con una cella di carico da 10 kN, utilizzando una velocità della traversa di 1 mm/min. I provini, con sezione rettangolare di circa 2 x 10 mm e lunghezza di circa 100 mm, sono stati ricavati tagliando le lastre di materiale composito. Il tratto utile impiegato è stato di circa 40 mm, in accordo con la norma ASTM D638. I dati ottenuti dallo strumento, che si presentano in forza (kN) vs spostamento (mm), sono stati rielaborati al fine di costruire la curva normalizzata per tutti i provini di sforzo-deformazione, in cui lo sforzo (σ) è definito come F/A , ovvero come forza su unità di superficie (la sezione del provino) e si misura in MPa, mentre la deformazione (ϵ) è definita come $\Delta L/L_0$ ovvero come il rapporto fra l'allungamento del provino e la lunghezza iniziale del tratto utile. Per ogni formulazione sono stati testati cinque provini, scelti fra quelli con i valori AD più vicini all'AAD ed i risultati sono stati mediati.

Le prove di flessione sono state effettuate a temperatura ambiente con una macchina per prove di flessione di tipo Instron (REMET TC10) equipaggiata con una cella di carico da 10 kN, utilizzando una velocità della traversa di 5 mm/min. I provini per le prove di trazione sono stati ricavati tagliando le lastre di materiale composito. Sono stati ottenuti provini con sezione rettangolare di circa 2 x 10 mm e lunghezza di circa 100 mm. Lo span impiegato è stato di circa 60 mm, in accordo con la norma ASTM D790.

Le analisi delle superfici di fratture sono state eseguite con uno Scanning Electron Microscope (SEM) Phenom ProX su campioni di compositi ottenuti dopo le prove di trazione.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Mallick PK. Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design: CRC press; 2007.
2. Mazumdar S. Composites manufacturing: materials, product, and process engineering: CRC press; 2001.
3. Yao S-S, Jin F-L, Rhee KY, Hui D, Park S-J. Recent advances in carbon-fiber-reinforced thermoplastic composites: A review. *Composites Part B: Engineering*. 2018;142:241-50.
4. Chawla KK. Composite materials: science and engineering: Springer Science & Business Media; 2012.
5. Sauer M, Kuhnel M. Composites Market Report 2017. Carbon Composites, Augsburg, Germany. 2017.
6. Lee H. K. Neville, Handbook of Epoxy Resins. McGraw-Hill, New York; 1967.
7. Barbero E. Introduction to Composite Materials Design—Third edition.
8. Linder G. Thomas Edison: Capstone; 2001.
9. Park S. Carbon fibers. Springer Series in Materials Science, v. 210. 2015.
10. Pierson H. Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing and applications. Noyes, Park Ridge. 1993.
11. Cranch G. Proceedings of the Fifth Conference on Carbon. 1962.
12. Fitzer E, Kleinholz R, Tiesler H, Stacey MH, De Bruyne R, Lefever I, et al. Fibers, 5. Synthetic Inorganic. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2000.
13. Visconti IC. Materiali compositi: tecnologie e progettazione: Tamburini; 1975.
14. Das M, Varughese S. A Novel Sonochemical Approach for Enhanced Recovery of Carbon Fiber from CFRP Waste Using Mild Acid–Peroxide Mixture. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2016;4(4):2080-7.
15. Seydibeyoğlu MÖ. A novel partially biobased PAN-lignin blend as a potential carbon fiber precursor. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*. 2012;2012.
16. RAFIEI S, NOROOZI B, Haghi A. Carbon nanofibers for environmental remediation—a comprehensive review. *Engineering Materials*. 2015:187.
17. Norberg I. Carbon fibres from kraft lignin: KTH Royal Institute of Technology; 2012.
18. Chen MC-W. Commercial viability analysis of lignin based carbon fibre. 2014.
19. Manka H, Täger O, Körner E, Hilfert L, Busse S, Edelmann FT, et al. Lignin—an alternative precursor for sustainable and cost-effective automotive carbon fiber. *Journal of Materials Research and Technology*. 2015;4(3):283-96.
20. Leitten Jr CF, Griffith W, Compere A, Shaffer J. High-Volume, low-cost precursors for carbon fiber production. *SAE Transactions*. 2002:727-34.
21. Axegård P, Tomani P, Hansson H. Road map 2014 till 2025: Swedish lignin-based carbon fibre in composite materials of the future. Sweea SICOMP. 2014.
22. Gregorová A, Košíková B, Moravčík R. Stabilization effect of lignin in natural rubber. *Polymer Degradation and Stability*. 2006;91(2):229-33.
23. Rosas JM, Berenguer R, Valero-Romero MJ, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T. Preparation of different carbon materials by thermochemical conversion of lignin. *Frontiers in Materials*. 2014;1:29.
24. Brosse N, Ibrahim M, Rahim A. Biomass to Bioethanol: Initiatives of the Future for Lignin Review. 2011.

25. Mousavioun P, Doherty WO. Chemical and thermal properties of fractionated bagasse soda lignin. *Industrial Crops and Products*. 2010;31(1):52-8.
26. Rinaldi R, Jastrzebski R, Clough MT, Ralph J, Kennema M, Bruijninx PC, et al. Paving the way for lignin valorisation: recent advances in bioengineering, biorefining and catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*. 2016;55(29):8164-215.
27. Crestini C, Melone F, Sette M, Saladino R. Milled wood lignin: a linear oligomer. *Biomacromolecules*. 2011;12(11):3928-35.
28. Doherty WO, Mousavioun P, Fellows CM. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. *Industrial crops and products*. 2011;33(2):259-76.
29. Piló-Veloso D, Nascimento E, Morais SD. Isolamento e análise estrutural de ligninas. *Química nova*. 1993;16(5):435-48.
30. Marabezi K. Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar: Universidade de São Paulo; 2009.
31. Souto F, Calado V, Pereira Jr N. Lignin-based carbon fiber: a current overview. *Materials Research Express*. 2018;5(7):072001.
32. Calvo-Flores FG, Dobado JA, Isac-García J, Martín-Martínez FJ. Lignin and lignans as renewable raw materials: chemistry, technology and applications: John Wiley & Sons; 2015.
33. Belanger H, Prestidge RL, Lough TJ, Watson JD. Lignin and other products isolated from plant material, methods for isolation and use, and compositions containing lignin and other plant-derived products. Google Patents; 2013.
34. Wang C, Li H, Li M, Bian J, Sun R. Revealing the structure and distribution changes of Eucalyptus lignin during the hydrothermal and alkaline pretreatments. *Scientific reports*. 2017;7(1):1-10.
35. Pielhop T, Larrazábal GO, Studer MH, Brethauer S, Seidel C-M, von Rohr PR. Lignin repolymerisation in spruce autohydrolysis pretreatment increases cellulase deactivation. *Green Chemistry*. 2015;17(6):3521-32.
36. El Mansouri NE, Yuan Q, Huang F. Characterization of alkaline lignins for use in phenol-formaldehyde and epoxy resins. *BioResources*. 2011;6(3):2647-62.
37. Vishtal AG, Kraslawski A. Challenges in industrial applications of technical lignins. *BioResources*. 2011;6(3):3547-68.
38. Bruijninx P, Weckhuysen B, Gruter G-J, Engelen-Smeets E. Lignin valorisation: The importance of a full value chain approach: Utrecht University; 2016.
39. Frank E, Steudle LM, Ingildeev D, Spörl JM, Buchmeiser MR. Carbon fibers: precursor systems, processing, structure, and properties. *Angewandte Chemie International Edition*. 2014;53(21):5262-98.
40. Cardoso M, de Oliveira ÉD, Passos ML. Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills. *Fuel*. 2009;88(4):756-63.
41. Shamas N. Waste management in the pulp and paper industry *Advances in Hazardous Industrial Waste Treatment* ed LK Wang, NK Shamas and YT Hung. Boca Raton, FL: CRC Press) p; 2009.
42. Lauten RA, Myrvold BO, Gundersen SA. New developments in the commercial utilization of lignosulfonates. *Surfactants from Renewable Resources*. 2010:269-83.
43. Fengel D, Wegener G. Wood: chemistry, ultrastructure. *Reactions*. 1984;613:1960-82.
44. Singh R, Singh S, Trimukhe K, Pandare K, Bastawade K, Gokhale D, et al. Lignin-carbohydrate complexes from sugarcane bagasse: Preparation, purification, and characterization. *Carbohydrate polymers*. 2005;62(1):57-66.
45. Luo J. Lignin-based carbon fiber: University of Maine; 2010.

46. Wang J, Luo X, Wu T, Chen Y. High-strength carbon nanotube fibre-like ribbon with high ductility and high electrical conductivity. *Nature communications*. 2014;5(1):1-8.
47. You T-T, Zhang L-M, Zhou S-K, Xu F. Structural elucidation of lignin-carbohydrate complex (LCC) preparations and lignin from *Arundo donax* Linn. *Industrial crops and products*. 2015;71:65-74.
48. Lawoko M. Lignin polysaccharide networks in softwood and chemical pulps: characterisation, structure and reactivity: KTH; 2005.
49. Buranov AU, Mazza G. Lignin in straw of herbaceous crops. *Industrial crops and products*. 2008;28(3):237-59.
50. Moghaddam L, Zhang Z, Wellard RM, Bartley JP, O'Hara IM, Doherty WO. Characterisation of lignins isolated from sugarcane bagasse pretreated with acidified ethylene glycol and ionic liquids. *biomass and bioenergy*. 2014;70:498-512.
51. Hatakeyama H, Hatakeyama T. Thermal properties of isolated and in situ lignin: CRC Press, Boca Raton, FL; 2010.
52. Theliander H. 12 Recovery of Cooking Chemicals: the Treatment and Burning of Black Liquor. *Pulping Chemistry and Technology*. 2009:297.
53. Kirkels AF, Verbong GP. Biomass gasification: Still promising? A 30-year global overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011;15(1):471-81.
54. Tran H, Vakkilainen EK. The kraft chemical recovery process. *Tappi Kraft Pulping Short Course*. 2008:1-8.
55. Gosselink RJA. Lignin as a renewable aromatic resource for the chemical industry 2011.
56. Muurinen E. Organosolv pulping: A review and distillation study related to peroxyacid pulping: University of Oulu; 2000.
57. Brosse N, Hussin MH, Rahim AA. Organosolv processes. *Biorefineries*: Springer; 2017. p. 153-76.
58. Dorworth LC, Gardiner GL, Mellema GM. *Essentials of ADVANCED COMPOSITE FABRICATION & REPAIR*, Washington: Aviation Supplies & Academics. Inc; 2009.
59. Morgan P. *Carbon fibers and their composites*: CRC press; 2005.
60. Starr T. *Carbon and high performance fibres directory and databook*: Springer Science & Business Media; 1994.
61. Meng F, McKechnie J, Pickering SJ. An assessment of financial viability of recycled carbon fibre in automotive applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2018;109:207-20.
62. T. R. Challenges in CFRP recycling. *Breaking & sifting -Expert exchange on the end-of-life of wind turbines*. 2018:24-5.
63. Meng F, Olivetti EA, Zhao Y, Chang JC, Pickering SJ, McKechnie J. Comparing life cycle energy and global warming potential of carbon fiber composite recycling technologies and waste management options. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2018;6(8):9854-65.
64. Hazell J. *Getting it right from the start: Developing a circular economy for novel materials*. Green Alliance: London, UK; 2017.
65. MacArthur E. *Towards the circular economy, economic and business rationale for an accelerated transition*. Ellen MacArthur Foundation: Cowes, UK. 2013:21-34.
66. Melendi-Espina S, Morris C, Turner T, Pickering S. *Recycling of carbon fibre composites*. Carbon 2016. 2016.
67. Pickering S, Turner T. *Research and development in support of carbon fibre recycling*. CAMX 2014—composite and advanced materials expo: Combined Strength Unsurpassed Innovation. 2014.
68. Zhang J, Chevali VS, Wang H, Wang C-H. Current status of carbon fibre and carbon fibre composites recycling. *Composites Part B: Engineering*. 2020:108053.

69. Chung DD, Chung D. Carbon fiber composites: Elsevier; 2012.
70. FUJISAKI T, KOBAYASHI K. Application of New Fiber Reinforced Composite Material (NFM) to Shear Wall of Concrete Structures. *Strain (Já)*. 1988;1(2.0):3.0.
71. Lefeuvre A, Garnier S, Jacquemin L, Pillain B, Sonnemann G. Anticipating in-use stocks of carbon fiber reinforced polymers and related waste flows generated by the commercial aeronautical sector until 2050. *Resources, Conservation and Recycling*. 2017;125:264-72.
72. Shuaib NA, Mativenga PT, Kazie J, Job S. Resource efficiency and composite waste in UK supply chain. *Procedia CIRP*. 2015;29:662-7.
73. Hall S. End-of-life recycling options for glass fibre reinforced polymers. 2016.
74. Gopalraj SK, Kärki T. A review on the recycling of waste carbon fibre/glass fibre-reinforced composites: fibre recovery, properties and life-cycle analysis. *Sn Applied Sciences*. 2020;2(3):1-21.
75. Pickering SJ. Recycling technologies for thermoset composite materials—current status. *Composites Part A: applied science and manufacturing*. 2006;37(8):1206-15.
76. Roux M, Dransfeld C, Eguémann N, Giger L, editors. Processing and recycling of a thermoplastic composite fibre/peek aerospace part. *Proceedings of the 16th European conference on composite materials (ECCM 16)*; 2014.
77. Roux M, Eguémann N, Dransfeld C, Thiébaud F, Perreux D. Thermoplastic carbon fibre-reinforced polymer recycling with electrodynamical fragmentation: From cradle to cradle. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2017;30(3):381-403.
78. Nekouei RK, Pahlevani F, Rajarao R, Golmohammadzadeh R, Sahajwalla V. Two-step pre-processing enrichment of waste printed circuit boards: Mechanical milling and physical separation. *Journal of cleaner production*. 2018;184:1113-24.
79. Peng M, Layiding W, Dong X, Jiangang G, Guanghong D, editors. A physical process for recycling and reusing waste printed circuit boards. *IEEE International Symposium on Electronics and the Environment, 2004 Conference Record 2004*; 2004: IEEE.
80. Oliveux G, Dandy LO, Leeke GA. Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties. *Progress in Materials Science*. 2015;72:61-99.
81. Rodrigues GGM, de Paiva JMF, do Carmo JB, Botaro VR. Recycling of carbon fibers inserted in composite of DGEBA epoxy matrix by thermal degradation. *Polymer degradation and stability*. 2014;109:50-8.
82. Asmatulu E, Twomey J, Overcash M. Recycling of fiber-reinforced composites and direct structural composite recycling concept. *Journal of Composite Materials*. 2014;48(5):593-608.
83. Vo Dong PA, Azzaro-Pantel C, Cadene A-L. Economic and environmental assessment of recovery and disposal pathways for CFRP waste management. *Resources, Conservation and Recycling*. 2018;133:63-75.
84. Pickering SJ, Kelly RM, Kennerley J, Rudd C, Fenwick N. A fluidised-bed process for the recovery of glass fibres from scrap thermoset composites. *Composites Science and Technology*. 2000;60(4):509-23.
85. Pickering S, Turner T, Meng F, Morris C, Heil J, Wong K, et al., editors. Developments in the fluidised bed process for fibre recovery from thermoset composites. *2nd Annual Composites and Advanced Materials Expo, CAMX 2015*; Dallas Convention Center Dallas; United States; 2015.
86. Oliveux G, Dandy LO, Leeke GA. Degradation of a model epoxy resin by solvolysis routes. *Polymer degradation and stability*. 2015;118:96-103.
87. Pimenta S, Pinho ST. Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook. *Waste management*. 2011;31(2):378-92.

88. Mazzocchetti L, Benelli T, D'Angelo E, Leonardi C, Zattini G, Giorgini L. 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. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2018;112:504-14.
89. Shen Y. Effect of chemical pretreatment on pyrolysis of non-metallic fraction recycled from waste printed circuit boards. *Waste Management*. 2018;76:537-43.
90. Shi J, Bao L, Kobayashi R, Kato J, Kemmochi K. Reusing recycled fibers in high-value fiber-reinforced polymer composites: Improving bending strength by surface cleaning. *Composites science and technology*. 2012;72(11):1298-303.
91. Limburg M, Stockschröder J, Quicker P. Thermal treatment of carbon fibre reinforced polymers (Part 1: Recycling). *Waste Management & Research*. 2019;37(1_suppl):73-82.
92. Jody B, Daniels E, Duranceau C, Pomykala J, Spangenberg J. End-of-life vehicle recycling: state of the art of resource recovery from shredder residue. Argonne National Lab.(ANL), Argonne, IL (United States); 2011.
93. Liu Y, Meng L, Huang Y, Du J. Recycling of carbon/epoxy composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004;94(5):1912-6.
94. Ma JH, Wang XB, Li B, Huang LN, editors. Investigation on recycling technology of carbon fiber reinforced epoxy resin cured with amine. *Advanced materials research*; 2009: Trans Tech Publ.
95. Lee C-K, Kim Y-K, Pruitichaiwiboon P, Kim J-S, Lee K-M, Ju C-S. Assessing environmentally friendly recycling methods for composite bodies of railway rolling stock using life-cycle analysis. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*. 2010;15(4):197-203.
96. Lee S-H, Choi H-O, Kim J-S, Lee C-K, Kim Y-K, Ju C-S. Circulating flow reactor for recycling of carbon fiber from carbon fiber reinforced epoxy composite. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2011;28(2):449-54.
97. Li J, Xu P-L, Zhu Y-K, Ding J-P, Xue L-X, Wang Y-Z. A promising strategy for chemical recycling of carbon fiber/thermoset composites: self-accelerating decomposition in a mild oxidative system. *Green Chemistry*. 2012;14(12):3260-3.
98. Xu P, Li J, Ding J. Chemical recycling of carbon fibre/epoxy composites in a mixed solution of peroxide hydrogen and N, N-dimethylformamide. *Composites science and technology*. 2013;82:54-9.
99. Sun H, Guo G, Memon SA, Xu W, Zhang Q, Zhu J-H, et al. Recycling of carbon fibers from carbon fiber reinforced polymer using electrochemical method. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2015;78:10-7.
100. Morin C, Loppinet-Serani A, Cansell F, Aymonier C. Near- and supercritical solvolysis of carbon fibre reinforced polymers (CFRPs) for recycling carbon fibers as a valuable resource: State of the art. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2012;66:232-40.
101. Jiang J, Deng G, Chen X, Gao X, Guo Q, Xu C, et al. On the successful chemical recycling of carbon fiber/epoxy resin composites under the mild condition. *Composites Science and Technology*. 2017;151:243-51.
102. Piñero-Hernanz R, García-Serna J, Dodds C, Hyde J, Poliakov M, Cocero MJ, et al. Chemical recycling of carbon fibre composites using alcohols under subcritical and supercritical conditions. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2008;46(1):83-92.
103. Clift R, Doig A, Finnveden G. The application of life cycle assessment to integrated solid waste management: Part 1—Methodology. *Process Safety and Environmental Protection*. 2000;78(4):279-87.
104. Hong T, Hastak M. Life-cycle cost assessment model for fiber reinforced polymer bridge deck panels. *Canadian Journal of Civil Engineering*. 2007;34(8):976-91.

105. Hunkeler D. Societal LCA methodology and case study (12 pp). *The International Journal of Life Cycle Assessment*. 2006;11(6):371-82.
106. Zhang C. The environmental impacts of fibre-reinforced polymer composites in construction. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Construction Materials*. 2015;168(6):276-86.
107. Witik RA, Gaille F, Teuscher R, Ringwald H, Michaud V, Månson J-AE. Economic and environmental assessment of alternative production methods for composite aircraft components. *Journal of Cleaner Production*. 2012;29:91-102.
108. Bachmann J, Hidalgo C, Bricout S. Environmental analysis of innovative sustainable composites with potential use in aviation sector—A life cycle assessment review. *Science China Technological Sciences*. 2017;60(9):1301-17.
109. Rankine RK, Chick JP, Harrison GP. Energy and carbon audit of a rooftop wind turbine. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy*. 2006;220(7):643-54.
110. Merugula LA, Khanna V, Bakshi BR, editors. Comparative life cycle assessment: Reinforcing wind turbine blades with carbon nanofibers. *Proceedings of the 2010 IEEE international symposium on sustainable systems and technology*; 2010: IEEE.
111. Witik RA, Payet J, Michaud V, Ludwig C, Månson J-AE. Assessing the life cycle costs and environmental performance of lightweight materials in automobile applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2011;42(11):1694-709.
112. Kim HC, Wallington TJ. Life-cycle energy and greenhouse gas emission benefits of lightweighting in automobiles: review and harmonization. *Environmental science & technology*. 2013;47(12):6089-97.
113. Directive E. 53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of life vehicles. *Official Journal of the European Union, L Series*. 2000;21:34-42.
114. Das S. Life cycle assessment of carbon fiber-reinforced polymer composites. *The International Journal of Life Cycle Assessment*. 2011;16(3):268-82.
115. Timmis AJ, Hodzic A, Koh L, Bonner M, Soutis C, Schäfer AW, et al. Environmental impact assessment of aviation emission reduction through the implementation of composite materials. *The International Journal of Life Cycle Assessment*. 2015;20(2):233-43.
116. Halliwell S. End of life options for composite waste recycle, reuse or dispose. *National Composites Network Best Practice Guide*. 2006.
117. Das S, Warren J, West D, Schexnayder SM. Global carbon fiber composites supply chain competitiveness analysis. Oak Ridge National Laboratory; The University of Tennessee, Knoxville; 2016.
118. Newcomb BA. Processing, structure, and properties of carbon fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2016;91:262-82.
119. Standardization IOF. *Environmental Management: Life Cycle Assessment; Principles and Framework: ISO*; 2006.
120. Azapagic A. Life cycle assessment and its application to process selection, design and optimisation. *Chemical engineering journal*. 1999;73(1):1-21.
121. Tapper RJ, Longana ML, Norton A, Potter KD, Hamerton I. An evaluation of life cycle assessment and its application to the closed-loop recycling of carbon fibre reinforced polymers. *Composites Part B: Engineering*. 2020;184:107665.
122. Eamon CD, Jensen EA, Grace NF, Shi X. Life-cycle cost analysis of alternative reinforcement materials for bridge superstructures considering cost and maintenance uncertainties. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2012;24(4):373-80.
123. Chua MH, Smyth B, Murphy A, Butterfield J, editors. Understanding aerospace composite components' supply chain carbon emissions. *Irish Manufacturing Conference IMC*; 2015.

124. Song YS, Youn JR, Gutowski TG. Life cycle energy analysis of fiber-reinforced composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2009;40(8):1257-65.
125. Witik RA, Teuscher R, Michaud V, Ludwig C, Månson J-AE. Carbon fibre reinforced composite waste: an environmental assessment of recycling, energy recovery and landfilling. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2013;49:89-99.
126. Corbière-Nicollier T, Laban BG, Lundquist L, Leterrier Y, Månson J-A, Jolliet O. Life cycle assessment of biofibres replacing glass fibres as reinforcement in plastics. *Resources, Conservation and recycling*. 2001;33(4):267-87.
127. Joshi SV, Drzal L, Mohanty A, Arora S. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? *Composites Part A: Applied science and manufacturing*. 2004;35(3):371-6.
128. Wötzel K, Wirth R, Flake M. Life cycle studies on hemp fibre reinforced components and ABS for automotive parts. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. 1999;272(1):121-7.
129. Pickering KL, Efendy MA, Le TM. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2016;83:98-112.
130. Suzuki T, Takahashi J, editors. Prediction of energy intensity of carbon fiber reinforced plastics for mass-produced passenger cars. *Proceedings of 9th Japan International SAMPE Symposium*; 2005.
131. Wheatley A, Warren D, Das S. Development of low-cost carbon fibre for automotive applications. *Advanced Composite Materials for Automotive Applications: Structural Integrity and Crashworthiness*. 2014;1:51-73.
132. Hottle T, Caffrey C, McDonald J, Dodder R. Critical factors affecting life cycle assessments of material choice for vehicle mass reduction. *Transportation research Part D, Transport and environment*. 2017;56:241.
133. Vaidya U, Chawla K. Processing of fibre reinforced thermoplastic composites. *International Materials Reviews*. 2008;53(4):185-218.
134. Meyer LO, Schulte K, Grove-Nielsen E. CFRP-recycling following a pyrolysis route: process optimization and potentials. *Journal of Composite Materials*. 2009;43(9):1121-32.
135. Lester E, Kingman S, Wong KH, Rudd C, Pickering S, Hilal N. Microwave heating as a means for carbon fibre recovery from polymer composites: a technical feasibility study. *Materials Research Bulletin*. 2004;39(10):1549-56.
136. Dang W, Kubouchi M, Yamamoto S, Sembokuya H, Tsuda K. An approach to chemical recycling of epoxy resin cured with amine using nitric acid. *Polymer*. 2002;43(10):2953-8.
137. Naqvi S, Prabhakara HM, Bramer E, Dierkes W, Akkerman R, Brem G. A critical review on recycling of end-of-life carbon fibre/glass fibre reinforced composites waste using pyrolysis towards a circular economy. *Resources, conservation and recycling*. 2018;136:118-29.
138. Jiang G, Pickering SJ. Structure–property relationship of recycled carbon fibres revealed by pyrolysis recycling process. *Journal of materials science*. 2016;51(4):1949-58.
139. Pimenta S, Pinho ST. The effect of recycling on the mechanical response of carbon fibres and their composites. *Composite Structures*. 2012;94(12):3669-84.
140. Job S. Composite recycling—summary of recent research and development. *Materials KTN Report*. 2010.
141. Duflou JR, De Moor J, Verpoest I, Dewulf W. Environmental impact analysis of composite use in car manufacturing. *CIRP annals*. 2009;58(1):9-12.
142. Palmer J, Ghita OR, Savage L, Evans KE. Successful closed-loop recycling of thermoset composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2009;40(4):490-8.

143. Shuaib NA, Mativenga PT. Carbon footprint analysis of fibre reinforced composite recycling processes. 2017.
144. Barnes F. Commercial aspects of carbon fibre recycling. *Go Carbon Fibre Recycl*, Manchester. 2015;368.
145. Meng F. Environmental and cost analysis of carbon fibre composites recycling: University of Nottingham; 2017.
146. Rybicka J, Tiwari A, Leeke GA. Technology readiness level assessment of composites recycling technologies. *Journal of Cleaner Production*. 2016;112:1001-12.
147. Zielke U, Hüttinger K, Hoffman W. Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry. *Carbon*. 1996;34(8):983-98.
148. Yu B, Jiang Z, Tang X-Z, Yue CY, Yang J. Enhanced interphase between epoxy matrix and carbon fiber with carbon nanotube-modified silane coating. *Composites Science and Technology*. 2014;99:131-40.
149. Henry L, Schneller A, Doerfler J, Mueller WM, Aymonier C, Horn S. Semi-continuous flow recycling method for carbon fibre reinforced thermoset polymers by near-and supercritical solvolysis. *Polymer Degradation and Stability*. 2016;133:264-74.
150. Piñero-Hernanz R, Dodds C, Hyde J, García-Serna J, Poliakov M, Lester E, et al. Chemical recycling of carbon fibre reinforced composites in nearcritical and supercritical water. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2008;39(3):454-61.
151. He D, Soo VK, Kim HC, Compston P, Doolan M. Comparative life cycle energy analysis of carbon fibre pre-processing, processing and post-processing recycling methods. *Resources, Conservation and Recycling*. 2020;158:104794.
152. Knight CC. Recycling high-performance carbon fiber reinforced polymer composites using sub-critical and supercritical water. 2013.
153. Meng F, McKechnie J, Turner T, Wong KH, Pickering SJ. Environmental aspects of use of recycled carbon fiber composites in automotive applications. *Environmental science & technology*. 2017;51(21):12727-36.
154. Pillain B, Loubet P, Pestalozzi F, Woidasky J, Erriguible A, Aymonier C, et al. Positioning supercritical solvolysis among innovative recycling and current waste management scenarios for carbon fiber reinforced plastics thanks to comparative life cycle assessment. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2019;154:104607.
155. Heida L. Boom time for carbon fibre recycling. *Recycling International*. 2016.
156. Job S, Leeke G, Mativenga PT, Oliveux G, Pickering S, Shuaib NA. *Composites Recycling: Where are we now*. Composites UK Ltd, Berkhamsted, UK. 2016.
157. Saburow O, Huether J, Maertens R, Trauth A, Kechaou Y, Henning F, et al. A Direct Process to Reuse Dry Fiber Production Waste for Recycled Carbon Fiber Bulk Molding Compounds. *Procedia CIRP*. 2017;66:265-70.
158. Hagnell MK, Åkermo M. The economic and mechanical potential of closed loop material usage and recycling of fibre-reinforced composite materials. *Journal of Cleaner Production*. 2019;223:957-68.
159. Astrom BT. *Manufacturing of polymer composites*: CRC press; 1997.
160. Turner T, Pickering S, Warrior N. Development of high value composite materials using recycled carbon fibre. *SAMPE'09*. 2009.
161. Allen BE. Characterization of reclaimed carbon fibers and their integration into new thermoset polymer matrices via existing composite fabrication techniques. 2008.
162. Janney MA, Newell W, Geiger E, Baitcher N, Gunder T, editors. *Manufacturing complex geometry composites with recycled carbon fiber*. SAMPE'09 Conference SAMPE, Baltimore, MD, USA; 2009.
163. Szpieg M, Wysocki M, Asp LE. Reuse of polymer materials and carbon fibres in novel engineering composite materials. *Plastics, rubber and composites*. 2009;38(9-10):419-25.

164. Janney M, Geiger Jr E, Baitcher N. Fabrication of chopped fiber preforms by the 3-DEP process. *Composites and polycon*. 2007.
165. Composite matrix materials: Society of Manufacturing Engineers; 1989. 10 p.
166. Pimenta S, Pinho ST, Robinson P, Wong KH, Pickering SJ. Mechanical analysis and toughening mechanisms of a multiphase recycled CFRP. *Composites Science and Technology*. 2010;70(12):1713-25.
167. Wong K, Pickering S, Turner T, Warrior N. Preliminary feasibility study of reinforcing potential of recycled carbon fibre for flame-retardant grade epoxy composite. *Composites innovation*. 2007;49.
168. Carberry W, editor *Aerospace's role in the development of the recycled carbon fibre supply chain*. Carbon fibre recycling and reuse 2009 conference; 2009: IntertechPira.
169. Wong KH, Pickering SJ, Turner TA, Warrior NA, editors. *Compression moulding of a recycled carbon fibre reinforced epoxy composite*. SAMPE'09 Conference SAMPE, Baltimore, MD, USA; 2009.
170. Pickering S, editor *Carbon fibre recycling technologies: what goes in and what comes out*. Carbon fibre recycling and reuse 2009 conference, IntertechPira, Hamburg, Germany; 2009.
171. Howarth J, Jeschke M, editors. *Advanced non-woven materials from recycled carbon fibre*. Carbon Fibre Recycling and Reuse 2009 Conference, IntertechPira, Hamburg, Germany; 2009.
172. Wong KH, Turner TA, Pickering SJ, Warrior NA. The potential for fibre alignment in the manufacture of polymer composites from recycled carbon fibre. *SAE International journal of Aerospace*. 2009;2(2009-01-3237):225-31.
173. George P, editor *End user perspective: perspective on carbon fibre recycling from a major end user*. Carbon Fibre Recycling and Reuse 2009 Conference, IntertechPira, Hamburg, Germany; 2009.
174. Curry R. Successful research programme allows high performance brake discs to be manufactured at lower cost. *Press Release Log (January)*. 2010:1-2.
175. Panesar S. *Converting composite waste into high quality reusable carbon fibre*. JEC composites show JEC composites, Paris, France. 2009.
176. fibre Ec. [Available from: <http://www.elgcf.com/home>].
177. Conversions C.
178. Valley C.
179. Carbonxt.
180. Cafibo.
181. .
182. Recycled carbon chair.
183. Han H, Wang X, Wu D. Preparation, crystallization behaviors, and mechanical properties of biodegradable composites based on poly (L-lactic acid) and recycled carbon fiber. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2012;43(11):1947-58.
184. Giorgini L, Benelli T, Brancolini G, Mazzocchetti L. Recycling of carbon fiber reinforced composites waste to close their Life Cycle in a Cradle-to-Cradle approach. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2020:100368.
185. Giorgini L, Benelli T, Mazzocchetti L, Leonardi C, Zattini G, Minak G, et al. Recovery of carbon fibers from cured and uncured carbon fiber reinforced composites wastes and their use as feedstock for a new composite production. *Polymer Composites*. 2015;36(6):1084-95.
186. Mazzocchetti L, Benelli T, Zattini G, Maccaferri E, Brancolini G, Giorgini L, editors. *Evaluation of carbon fibers structure and morphology after their recycling via pyro-gassification of CFRPs*. AIP Conference Proceedings; 2019: AIP Publishing LLC.

187. Jiao W, Liu W, Yang F, Jiang L, Jiao W, Wang R. Improving the interfacial strength of carbon fiber/vinyl ester resin composite by self-migration of acrylamide: a molecular dynamics simulation. *Applied Surface Science*. 2018;454:74-81.
188. Jiao W, Zheng T, Liu W, Jiao W, Wang R. Molecular dynamics simulations of the effect of sizing agent on the interface property in carbon fiber reinforced vinyl ester resin composite. *Applied Surface Science*. 2019;479:1192-9.
189. Chen Y, Wang X, Wu D. Recycled carbon fiber reinforced poly (butylene terephthalate) thermoplastic composites: fabrication, crystallization behaviors and performance evaluation. *Polymers for advanced technologies*. 2013;24(4):364-75.
190. Mainenti E. “Studio della produzione di materiali compositi a fibra corta” 2015.
191. Shalin RE. *Polymer matrix composites*: Springer Science & Business Media; 1995.