

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

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

**Studio e ottimizzazione del riciclo di
CFRP tramite processo di
pirogassificazione**

Tesi di laurea sperimentale

Candidato

Tommaso Amadori

Relatore

Chiar.mo Prof. Loris Giorgini

Correlatori

Dott. Emanuele Maccaferri

Dott. Jacopo Ortolani

Ing. Stefania Minosi

Ing. Stefano Giuseppe Corvaglia

Anno Accademico 2022-2023

INDICE

<u>Capitolo 1 – INTRODUZIONE</u>	1
1.1 I materiali compositi.....	1
1.2 Composizione.....	3
1.3 Metodi di produzione della fibra di carbonio.....	5
1.3.1 Fibre di carbonio da PAN.....	5
1.3.2 Fibre di carbonio da peci.....	7
1.4 Principali metodi per il riciclo delle fibre di carbonio.....	9
1.4.1 Riciclo meccanico.....	9
1.4.2 Riciclo chimico.....	10
1.4.3 Riciclo termico.....	11
1.4.4 Confronto delle proprietà meccaniche delle fibre riciclate.....	13
1.5 Proprietà post riciclo e situazione del mercato attuale delle rCFs.....	15
1.6 Analisi LCA (Life Cycle Assessment).....	18
1.6.1 Produzione delle materie prime.....	19
1.6.2 Fabbricazione dei materiali compositi.....	21
1.6.3 Utilizzo dei CFRP.....	22
1.6.4 Fase di fine vita.....	23
<u>Capitolo 2 – SCOPO</u>	25
<u>Capitolo 3 – RISULTATI E DISCUSSIONE</u>	27
3.1 Materiali.....	27
3.2 Caratterizzazioni preliminari.....	28
3.2.1 Analisi ATR.....	28
3.2.2 Analisi termogravimetrica (TGA).....	31

3.3 Pirogassificazione: prove preliminari.....	34
3.4 Analisi SEM per la caratterizzazione morfologica preliminare.....	43
3.5 Prove preliminari di trazione su singola fibra.....	46
3.6 Ottimizzazione della pirogassificazione.....	50
3.7 Prove di trazione su singola fibra ottimizzata.....	53
3.8 Analisi SEM per la caratterizzazione statistica dei diametri delle fibre ottimizzate.....	57
3.9 Mappature SEM-EDX sulle fibre ottimizzate.....	59
3.10 Normalizzazione delle proprietà meccaniche delle fibre riciclate rispetto al diametro.....	62
<u>Capitolo 4 – CONCLUSIONI</u>	68
<u>Capitolo 5 – PARTE SPERIMENTALE</u>	70
5.1 Materiali a disposizione.....	70
5.2 Analisi FT-IT.....	71
5.3 Analisi termogravimetriche (TGA).....	71
5.4 Trattamento di pirogassificazione in muffola.....	72
5.5 Analisi SEM-EDX.....	73
5.6 Prove di trazione su singola fibra.....	74
5.6.1 Preparazione campioni.....	74
5.6.2 Svolgimento della prova.....	75
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	76

INTRODUZIONE

1.1 I materiali compositi

Un materiale composito viene realizzato combinando due o più componenti al fine di conferire al prodotto finale proprietà fisiche e chimiche migliori rispetto a quelle dei componenti considerati singolarmente.

I compositi in fibra di carbonio, in particolare quelli a base di matrice polimerica, stanno acquisendo sempre più importanza nel mondo dell'aerospazio, automotive e degli articoli sportivi date le ottime proprietà meccaniche che caratterizzano questi materiali, come l'elevata rigidità e resistenza, buona stabilità dimensionale, ottima resistenza alla corrosione e alla fatica paragonabile ai metalli ma con una densità decisamente minore (**Figura 1.1**).¹

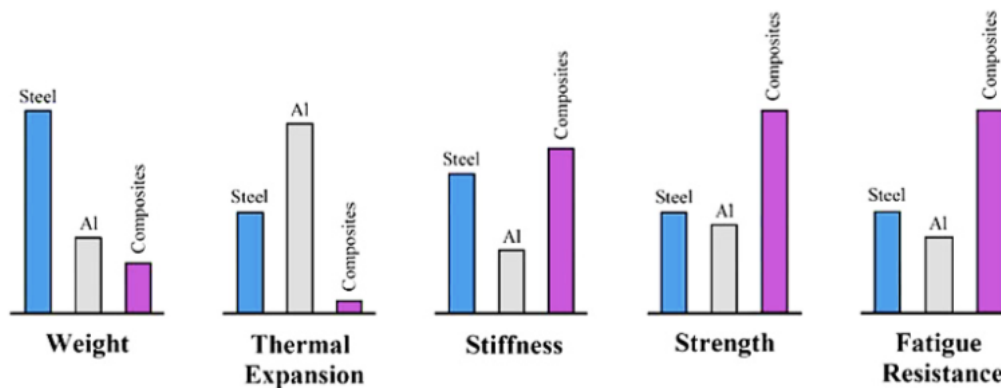


Figura 1.1 Confronto proprietà meccaniche tra i materiali tradizionali e i compositi.²

I compositi in matrice polimerica offrono molteplici funzionalità, grazie alla combinazione sinergica di cariche funzionali con polimeri altamente processabili, che a loro volta ampliano la loro finestra di applicazione.³

In generale, i compositi utilizzati per applicazioni strutturali sono meglio classificati come sistemi ad alte prestazioni e sono costituiti da sistemi che offrono un elevato rapporto resistenza-peso, anche se spesso richiedono ambienti di produzione controllati per ottenere prestazioni ottimali.⁴

Al fine di ottenere caratteristiche su misura che soddisfino requisiti specifici, sono stati provati vari tipi di fibre con polimeri diversi, arrivando a concludere che le proprietà meccaniche

migliori si ottengono quando le fibre sono di lunghezza quasi infinita e inserite in modo unidirezionale, conferendo carattere isotropo al materiale (rapporto di aspetto alto), al contrario, minore è la lunghezza delle fibre e minori saranno le prestazioni meccaniche compressive, in quanto aumenterà l'anisotropia (rapporto di aspetto basso).⁵

L'ampio margine di manovra osservato per quanto riguarda la lunghezza, la direzione e il tipo di fibre amplia la finestra di applicazione dei compositi CFRP⁶ (*Figura 1.2*).

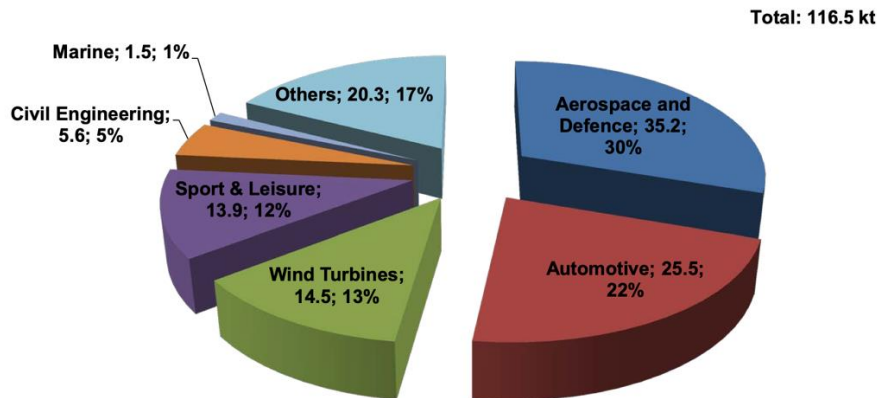


Figura 1.2 Domanda globale di fibra di carbonio per applicazioni (2016).^{7 8}

Le fibre più comuni utilizzate negli ultimi tempi sono le fibre di vetro, le fibre di carbonio, le fibre aramidiche e le fibre naturali, a cui si aggiungono le fibre di nylon e poliestere.⁴

Confrontando tra loro le caratteristiche meccaniche (*Tabella 1.1*) si può evincere che:

- Le fibre di vetro hanno densità maggiore rispetto alle fibre di carbonio o di kevlar.
- Il modulo elastico delle fibre di carbonio è relativamente maggiore rispetto a vetro e kevlar.
- Le fibre di carbonio presentano una ottima conducibilità elettrica lungo l'asse mentre le fibre di kevlar e di vetro hanno conducibilità tendente a zero.
- La resistenza all'abrasione è maggiore nelle fibre di kevlar
- Le fibre di carbonio sono altamente resistenti alla degradazione chimica

Tabella 1.1 Confronto proprietà meccaniche delle fibre commerciali.⁹

Fibre	Densità (g/cm ³)	Resistenza a trazione (MPa)	Modulo elastico (GPa)	Allungamento a rottura (%)
E-Glass	2,54	3450	72	4,5
S-Glass	2,49	4300	87	5,3
Carbonio	1,80	5000	250	1,6
Kevlar	1,44	3600	131	2,8

1.2 Composizione

In un composito è possibile distinguere tre fasi distinte: la **matrice**, il **rinforzo** e l'**interfaccia**.

La *matrice*, in quanto presente come la fase continua, possiede il compito di conferire rigidità e forma al manufatto finale oltre a mantenere le fibre distanziate tra di loro, trasferendo i carichi esterni applicati al suo interno con una contemporanea protezione contro gli attacchi chimici, i danni meccanici e i fattori ambientali.

In commercio le matrici più utilizzate per i compositi sono a base polimerica (PMC) anche se si possono trovare anche a base ceramica (CMC) e metallica (MMC).

Le matrici polimeriche possono essere di due tipi: termoplastiche e termoindurenti.

I materiali termoplastici sono formati da catene lineari non reticolate e possono essere amorfi o semicristallini, i polimeri più utilizzati come matrici di compositi sono PP, PE e Nylons.

Le proprietà meccaniche dei polimeri amorfi sono fortemente influenzate dalla temperatura di transizione vetrosa (T_g) dove, al di sotto di tale valore, i movimenti delle catene si riducono al minimo a tal punto che il materiale diviene compatto e rigido (stato vetroso).

I polimeri semicristallini sono invece costituiti da domini cristallini, in cui le catene polimeriche sono disposte in maniera ordinata, intervallati da domini amorfi in cui le macromolecole sono disposte sotto forma di random coils.

Le matrici termoindurenti sono formate da catene polimeriche che, dopo essere state portate ad un preciso valore di temperatura o in presenza di particolari sostanze, iniziano a reticolare con la conseguente formazione di un materiale rigido ed insolubile.¹⁰

La reticolazione porta alla creazione di un network tridimensionale di macromolecole legate tra loro da legami covalenti conferendo infusibilità al materiale, motivo per il quale questi materiali non possono essere rimodellati tramite l'utilizzo di solventi o temperatura.

Le matrici termoindurenti più utilizzate possono essere epossidiche o resine poliesteri.

I vantaggi principali nell'uso di matrici termoplastiche sono l'alta resistenza alla frattura e all'impatto, breve tempo di fabbricazione e tempo di stoccaggio illimitato a temperatura ambiente con una conseguente riduzione del costo del manufatto finale, mentre gli svantaggi principali sono l'alta viscosità allo stato fuso e la bassa stabilità termica in quanto dopo una certa temperatura il materiale inizia a fondere.

Al contrario le matrici termoindurenti presentano una bassa viscosità allo stato fuso, caratteristica che gli permette di scaturire una migliore impregnazione con il rinforzo, ottima stabilità termica alle alte temperature, buona resistenza chimica e a creep, mentre come svantaggi principali si ha una bassa deformazione a rottura, tempo di stoccaggio limitato a temperatura ambiente unito a lunghi tempi di fabbricazione.

Il *rinforzo* è invece la frazione discontinua del materiale composito ed ha il compito di sopportare i carichi conferiti alla matrice conferendo rigidità, resistenza, stabilità termica, e altre proprietà strutturali.

Il rinforzo deve mantenere le qualità possedute dalla matrice, deve avere maggiore rigidità e deve possedere le dimensioni, la forma e le caratteristiche superficiali per avere un accoppiamento ottimale con la matrice (compatibilità).

Può essere particellare (rigido o gommoso) o fibroso, in particolare le fibre più utilizzate sono quelle di vetro, di carbonio, di basalto o fibre sintetiche.

Le fibre di vetro più utilizzate sono di tipo-E (alta resistenza e resistività elettrica) oppure di tipo-C (alta resistenza alla corrosione).⁴

Le fibre di carbonio invece offrono un alto valore di modulo specifico e resistenza, elevate conducibilità elettriche e termiche con un coefficiente di espansione termica relativamente basso.

Inoltre sono molto versatili, grazie al loro rapporto estremamente elevato tra rigidità e peso, oltre ad essere chimicamente inerti.

L'*interfaccia* infine rappresenta la superficie di legame tra il rinforzo e la matrice, favorisce l'adesione mantenendo le caratteristiche fisiche e meccaniche dei due componenti di partenza tramite un effetto sinergico.

Quando l'adesione è bassa può essere incrementata tramite l'utilizzo di un terzo componente, definito compatibilizzante, oppure da trattamenti che rendono la superficie del rinforzo più compatibile con la matrice:

- Chimico: Gruppi funzionali presenti sulla superficie delle fibre che reagiscono con la matrice per una maggiore adesione.
- Meccanico: Rugosità superficiale per impedire lo scorrimento delle fibre con la matrice.
- Fisico: Interazioni elettrostatiche di Van der Waals.

Il parametro che caratterizza l'efficacia del rinforzo è il rapporto superficie/volume, il quale deve essere il più alto possibile. Ne consegue che gli agenti di rinforzo che meglio rispondono a tale caratteristica sono quelli di tipo fibroso e lamellare (**Figura 1.3**).

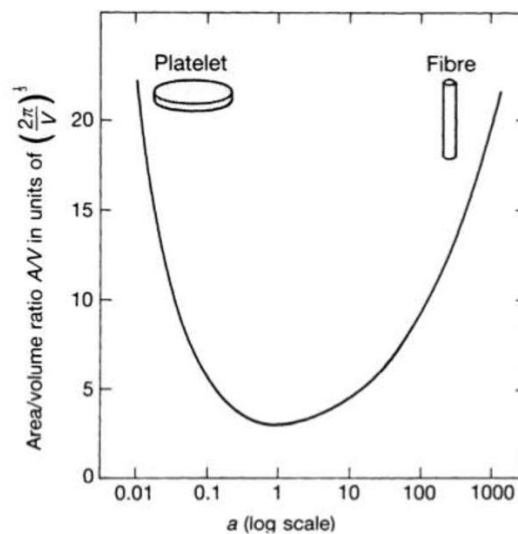


Figura 1.3 Andamento del rapporto di aspetto.

(Immagine tratta dalle slides del corso di Tecnologie Dei Polimeri M del Professor Caretti)

1.3 Metodi di produzione della fibra di carbonio

Le fibre di carbonio vengono prodotte attraverso processi che coinvolgono trattamenti termici ad elevata temperatura condotti su diversi precursori. La principale materia prima di partenza utilizzata è il poliacrilonitrile (PAN), anche se le suddette fibre possono essere ottenute anche dal trattamento di peci e rayon.

1.3.1 Fibre di carbonio da PAN

Il poliacrilonitrile presenta gruppi nitrilici polari, i quali instaurano forti interazioni intermolecolari. A causa di ciò, il PAN ha un elevato punto di fusione e, pertanto, tende a

degradarsi prima che la temperatura raggiunga il suo punto di fusione, motivo per il quale la filatura in soluzione sembra essere l'unica scelta adeguata per l'ottenimento di fibre di PAN.

La produzione industriale delle fibre di carbonio comprende una prima fase in cui il PAN viene trasformato in fibra attraverso un processo di filatura ad umido, dove il polimero viene prima disciolto in una miscela di solventi organici altamente polari (DMAc, DMF, Sodio Tiocianato) e successivamente, al fine di far coagulare la miscela polimerica, viene estrusa e fatta passare all'interno di un bagno contenente un solvente ed un non-solvente.¹¹

La fibra di PAN così ottenuta viene sottoposta ad una serie di trattamenti chimici che possono essere schematizzati come segue:

- 1) Il primo stadio consiste nel trattamento della fibra di PAN a 200/300°C in atmosfera ossidante con la conseguente ciclizzazione dei gruppi nitrilici in anelli eteroatomici condensati (**Figura 1.4**)

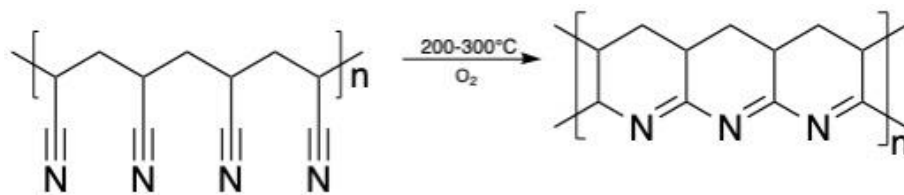


Figura 1.4 Stadio di ossidazione delle fibre di PAN.

(Immagine elaborata tramite l'utilizzo del software ChemDraw)

- 2) Il secondo stadio comporta una deidrogenazione in atmosfera ossidante con la formazione di insaturazioni coniugate sugli anelli azotati (**Figura 1.5**)

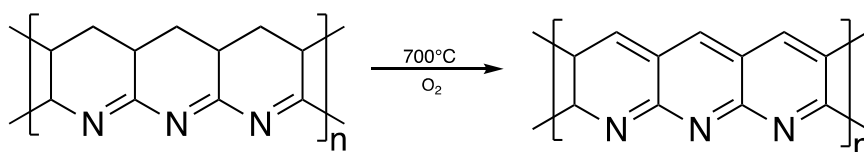


Figura 1.5 Stadio di deidrogenazione delle fibre di PAN

(Immagine elaborata tramite l'utilizzo del software ChemDraw)

- 3) Nel terzo stadio le catene di PAN deidrogenate, in atmosfera inerte, si legano a vicenda portando alla formazione di un precursore della grafite, in quanto sono ancora presenti atomi di azoto (**Figura 1.6**)

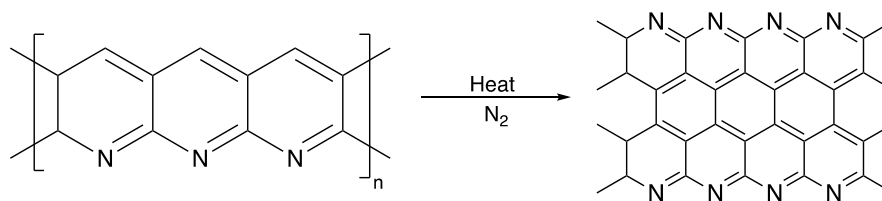


Figura 1.6 Carbonizzazione delle fibre di PAN

(Immagine elaborata tramite l'utilizzo del software ChemDraw)

- 4) L'ultimo step prevede il trattamento ad alte temperature (2000°C) al fine di eliminare gli atomi di azoto presenti nella struttura sotto forma di N₂ con la conseguente formazione della struttura grafittica (**Figura 1.7**)

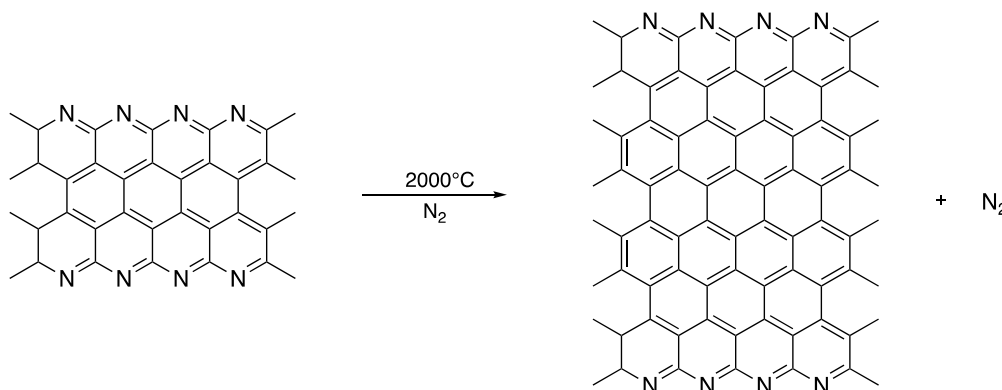


Figura 1.7 Grafittizzazione del PAN

(Immagine elaborata tramite l'utilizzo del software ChemDraw)

1.3.2 Fibre di carbonio da pece

Industrialmente vengono usate due tipi di pece: la pece naturale si ottiene dal carbone o dalla distillazione selettiva del petrolio, mentre la pece sintetica è prodotta dalla pirolisi di polimeri. La composizione della pece varia a seconda del catrame di partenza e delle condizioni di lavorazione, generalmente può contenere più dell'80% di carbonio.

La pece proveniente dalla lavorazione del carbone contiene una frazione aromatica maggiore rispetto a quella proveniente dal petrolio, anche se l'elevato contenuto di particelle solide di carbonio le rende meno adatte per la produzione di fibre, in quanto causano la rottura dei filamenti durante l'estrusione e il trattamento termico. Pertanto, la pece di petrolio è preferita per la produzione di fibre di carbonio.¹¹

L'uso della pece come precursore ha il vantaggio di avere un basso costo, una maggiore resa in char e un grado di orientazione più elevata rispetto al PAN.

La struttura grafitica conferisce un modulo elastico più elevato e una maggiore conducibilità termica ed elettrica lungo la direzione della fibra. Tuttavia, i costi di lavorazione (principalmente per la purificazione della pece, la formazione della mesofase e la filatura delle fibre) per ottenere fibre di carbonio ad alte prestazioni sono elevati.

La pece ricavata dal petrolio e dal carbone è isotropa. Evaporando le frazioni a basso peso molecolare, la pece isotropa può essere filata per fusione a 300-500°C per l'ottenimento di fibre di carbonio (bassa resistenza e basso modulo) a basso costo.

Per produrre fibre di carbonio ad alte prestazioni dal pitch si utilizzava un pitch anisotropo, come il pitch mesofasico.

Le proprietà meccaniche delle fibre di carbonio ottenute dal PAN sono differenti da quelle ricavate dalle peci, come è possibile osservare nella tabella sottostante (**Tabella 1.2**):

Tabella 1.2 Confronto proprietà meccaniche delle fibre di carbonio ottenute da diversi precursori¹²

<i>Precursori</i>	<i>Sforzo a rottura (GPa)</i>	<i>Modulo Elastico (GPa)</i>	<i>Deformazione a rottura (%)</i>
<i>PAN</i>	2.5-7.0	250-400	0.6-2-5
<i>Peci mesofasica</i>	1.5-3.5	200-800	0.3-0.9
<i>Rayon</i>	1.0	50	2.5

Dal confronto qualitativo delle proprietà meccaniche delle varie tipologie di fibre si evince che quelle ottenute da PAN presentano proprietà meccaniche migliori rispetto alle altre. Focalizzando l'attenzione sulla morfologia, si è notato che le fibre di carbonio ottenute da PAN mostrano, sulla superficie, una minore quantità di intagli rispetto a quelle ottenute dalle peci.¹² Aumentando la quantità di scanalature sulle fibre si ha un miglioramento dell'adesione fibra-matrice con un conseguente miglioramento delle proprietà meccaniche.

1.4 Principali metodi per il riciclo delle fibre di carbonio

Le principali tecniche di riciclo dei materiali compositi in fibra di carbonio possono essere riassunti come segue:

- Riciclo meccanico
- Riciclo chimico
- Riciclo termico

1.4.1 Riciclo Meccanico

Il processo di riciclo meccanico dei materiali compositi prevede inizialmente una riduzione delle dimensioni mediante taglio a bassa velocità o macinazione al fine di ottenere pezzi omogenei con dimensioni di 50-100 mm, successivamente la dimensione degli scarti viene ulteriormente ridotta fino a 10 mm–50 μm tramite l'utilizzo di un mulino a martelli ad alta velocità. L'ultimo passaggio prevede una separazione dimensionale tramite l'uso di cicloni e setacci al fine di ottenere una frazione grossolana ricca in fibre ed una frazione fine ricca in matrice (*Figura 1.8*).¹³

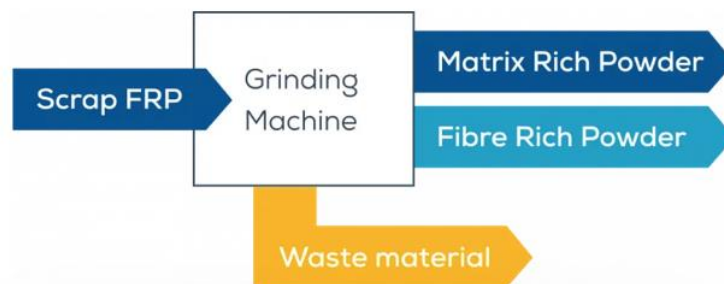


Figura 1.8 Schema a blocchi del processo di riciclo meccanico¹⁴

Il riciclo meccanico è il processo meno utilizzato per il recupero delle fibre, in quanto si ottengono fibre di riciclo aventi proprietà meccaniche decisamente inferiori rispetto alle vergini (fibre corte) e con un valore aggiunto molto basso.

1.4.2 Riciclo chimico

Il riciclo chimico prevede il processo di depolimerizzazione o rimozione della matrice polimerica mediante l'uso di reagenti chimici che ne permettano la dissoluzione. L'uso di questa tecnica è migliore rispetto al riciclo meccanico perché, oltre alle fibre di carbonio, è possibile separare e riutilizzare sia le cariche presenti all'interno del composito sia la matrice depolimerizzata sotto forma di monomeri od oligomeri a basso peso molecolare.

Il processo di dissoluzione della matrice è generalmente chiamato solvolisi e, a seconda del solvente che viene utilizzato, può essere ulteriormente classificato come:

- Idrolisi
- Glicolisi
- Digestione acida

L'*idrolisi* viene usata per i materiali compositi aventi la matrice polimerica in resina poliesteri insatura (UPRs), in quanto è possibile effettuare una scissione selettiva dei legami coinvolti.

Il processo degradativo coinvolge due fasi distinte: inizialmente vengono scissi i legami esterei tramite l'utilizzo di un solvente binario alcalino ($\text{NaOH}/\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) mantenendo il sistema a 80°C per 1h, con l'ottenimento di un gel poroso. Successivamente, grazie alla presenza di radicali $\cdot\text{OH}$ prodotti attraverso la reazione di Fenton, i legami C-C presenti nelle catene polimeriche vengono scissi selettivamente a pressione ambientale.¹⁵

La *glicolisi* viene effettuata trattando il materiale composito in fibra di carbonio con PEG200 (polietilen glicole con peso molecolare 200) in catalisi basica di NaOH acquoso. La reazione viene condotta in un reattore agitato meccanicamente avente un condensatore di testa con una trappola per i gas. Le condizioni di reazione prevedono l'utilizzo di temperature vicine ai 200°C a pressione atmosferica per 1h, con l'ottenimento delle fibre di carbonio private della matrice alla fine trattamento.¹⁶

La *digestione acida* consiste in due step principali: inizialmente viene effettuato un pretrattamento con alcol benzilico a 200°C per 4h al fine di rigonfiare il laminato permeando al suo interno e consentendo alle fibre di mantenere la geometria e morfologia iniziale. Successivamente si tratta il laminato rigonfiato con acido acetico glaciale e acqua ossigenata

(digestione acida ossidativa) a 110°C per 3h ottenendo la completa dissoluzione della matrice e le fibre di carbonio rigenerate.¹⁷

1.4.3 Riciclo termico

Il riciclo termico prevede l'utilizzo di alte temperature per poter degradare la matrice polimerica e ottenere così, come unico residuo, le fibre di carbonio. In questo trattamento è necessario un controllo accurato dei parametri di processo come l'atmosfera, la temperatura, i flussi di gas e il tempo di residenza dei materiali al fine di evitare la degradazione delle fibre con la conseguente perdita di prestazioni meccaniche.

Quando il riciclo termico viene impiegato solo per un recupero energetico (termovalorizzazione), come nei trattamenti di combustione e incenerimento, il processo porta alla completa degradazione del manufatto iniziale con una conseguente produzione di sostanze inquinanti, imponendo l'utilizzo di costosi dispositivi di depurazione della fase gas. Al contrario, nei processi di pirolisi e a letto fluido è possibile ottenere le fibre di carbonio pulite come residuo solido.¹⁸

Il tempo di residenza e la temperatura da utilizzare in impianto variano a seconda del tipo di resina polimerica disponibile e sono di fondamentale importanza per la qualità del residuo finale:

1. Utilizzando temperature troppo basse si ottengono di fibre di carbonio ricoperte superficialmente da uno strato di carbonio amorfo (char) proveniente dalla degradazione parziale della matrice polimerica. Le fibre finali risultano rigide, scarsa affinità interfacciale con la matrice se reinpregnate e con basse proprietà meccaniche.
2. Al contrario, utilizzando temperature troppo alte, può avvenire una ossidazione superficiale parziale delle fibre di carbonio con una conseguente diminuzione del diametro e quindi delle proprietà meccaniche finali.

Considerando il riciclo che utilizza il **letto fluido**, il processo inizia con la frantumazione dei materiali compositi fino a ottenere pezzi di dimensioni che vanno dai 6 ai 25mm. Successivamente vengono alimentati ad un reattore a letto fluido avente al suo interno, come fase fluida, polvere di silice e portati a 450-550°C sotto un flusso di aria calda.¹⁹

Il composito viene quindi degradato e separato in una parte fibrosa solida (CF) e una parte volatile organica che viene poi indirizzata verso un secondo reattore mantenuto a 1000°C per una completa ossidazione della parte organica a CO₂. Tramite questa tecnica si ottengono fibre di carbonio corte (5-10mm) e non orientate aventi proprietà meccaniche diminuite del 10-75% rispetto alle fibre vergini (*Figura 1.9*).

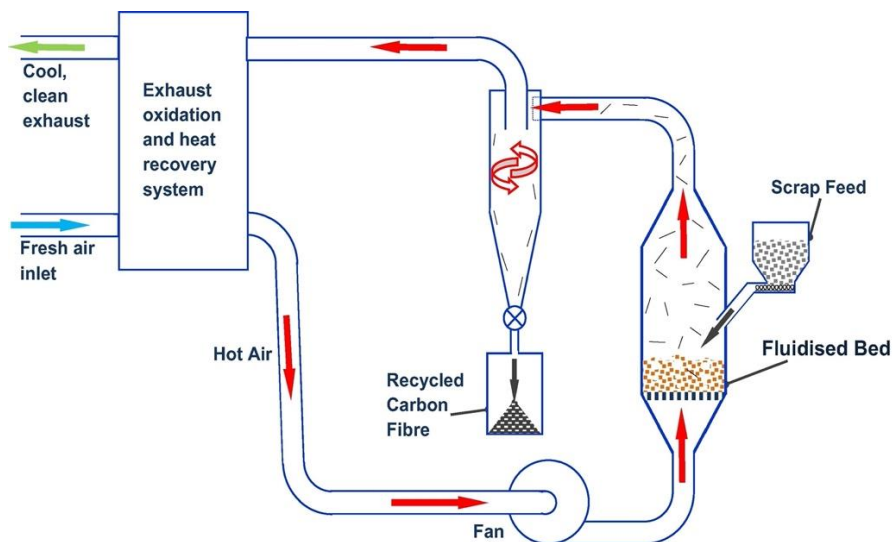


Figura 1.9 Schema di processo del riciclo di materiali compositi tramite reattore a letto fluido.¹⁹

Un secondo approccio di riciclo risiede nel processo di **pirolisi**, dove i materiali compositi vengono trattati a 450-700°C al fine di degradare completamente la matrice polimerica (termoindurente o termoplastica) in atmosfera priva di ossigeno (N₂) producendo fibre di carbonio private della matrice e composti volatili che fuoriescono dal reattore che verranno poi separati in una frazione condensabile (olio di pirolisi) e una non condensabile. Entrambe le frazioni possono poi essere utilizzate come materie prime per la produzione di combustibili oppure, dato l'alto contenuto di carbonio e idrogeno che determina un elevato potere calorifero, possono essere utilizzati per sostenere la domanda energetica del processo stesso (*Figura 1.10*).

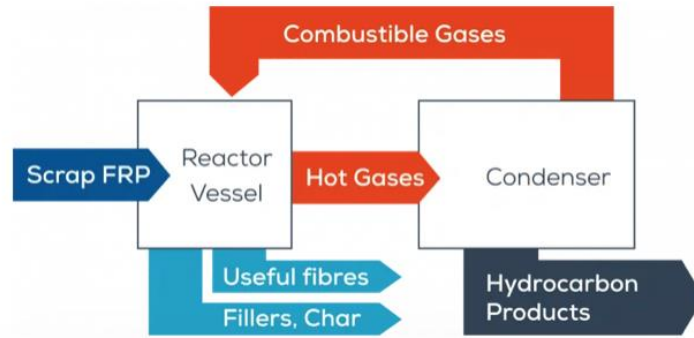


Figura 1.10 Schema a blocchi del processo di pirolisi¹⁴

La produzione di fibre di carbonio da pirolisi consuma solo il 5-10% dell'energie necessaria per la produzione di fibre vergini.

Al termine del processo, sulla superficie della fibre rimane uno strato di carbonio amorfo (char) derivante dalla degradazione della matrice, il quale può essere ulteriormente ossidato tramite il processo di gassificazione, che restituirà poi le fibre di carbonio adatte ad essere utilizzate come materia prima secondaria avente una buona adesione fibra-matrice.

1.4.4 Confronto delle proprietà meccaniche delle fibre 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 fibre aventi un buon mantenimento delle proprietà meccaniche e con una superficie pulita. 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 del danneggiamento superficiale indotto dall'attrito della sabbia fluidizzata (*Tabella 1.3*).

Tabella 1.3 Tasso di ritenzione della resistenza a trazione delle fibre di carbonio ottenute dai vari metodi di riciclo²⁰

<i>Processo di riciclo</i>	<i>Fibre vergini</i>	<i>Tasso di ritenzione della resistenza a trazione (%)</i>
<i>Pirolisi</i>	AS4-3K	15-98
<i>Pirolisi con vapore</i>	AS4C	95-99
<i>Solvólisi</i>	TohoTenax C124	97-98
<i>Acqua supercritica</i>	Hexcel 48,192C 1270ST	94-98
<i>Letto fluido</i>	Toray T800	92

Spesso le rCFs sono utilizzate insieme alle fibre di carbonio vergini per compensare l'eventuale perdita di proprietà meccaniche e fisiche delle fibre recuperate.

Una vasta gamma di materiali in rCFs è ora disponibile in commercio, caratterizzate da dimensioni e proprietà meccaniche differenti (**Tabella 1.4**).²⁰

Tabella 1.4 Proprietà rCFs disponibili in commercio.²⁰

<i>Proprietà</i>	<i>Unità di misura</i>	<i>Carbiso Milled</i>	<i>Carbiso CT</i>	<i>Carbiso CT+</i>	<i>Carbiso Chopped</i>	<i>Zolrek 45/65</i>
<i>Densità bulk</i>	g/l	400	-	-	-	350
<i>Contenuto di carbonio</i>	%	95	100	100	95	-
<i>Densità</i>	Kg/m ³	-	1800	1800	1800	-
<i>Diametro</i>	µm	7	7	7	-	-
<i>Lunghezza</i>	µm	80-100	6-12	6-12	10-30	6
<i>Contenuto di altri elementi</i>	%	5	0	-	5	-
<i>Sizing</i>	%	0	1,5	5	-	2,5
<i>Sforzo a rottura</i>	MPa	4150	5000	4150	3470	150
<i>Modulo elastico</i>	GPa	230-255	262-292	230-255	246	15

1.5 Proprietà post riciclo e situazione del mercato attuale delle rCFs

Negli ultimi vent'anni sono state fondate diverse aziende per il riciclo di materiali compositi in Europa, Stati Uniti e in Giappone. Come è possibile osservare **Tabella 1.5** il processo di pirolisi è quello prevalentemente utilizzato per il recupero delle fibre di carbonio in quanto può essere applicato in diverse fasi della produzione di compositi ed è commercialmente redditizio.²⁰

Tabella 1.5 Panorama mondiale delle tecniche di riciclo attualmente in utilizzo dalle aziende.²⁰

<i>Azienda</i>	<i>Tecnologia di riciclo</i>	<i>Quantità processata (Ton/anno)</i>
<i>Alpha Recyclage composites</i>	Termolisi con vapore	300
<i>Carbon Conversion CFK Valley Stade Recycling</i>	Pirolisi	2000
<i>Composite Recycling Technology Centre</i>	Riciclo meccanico	150
<i>ELG Carbon Fibre Hitachi Chemical IACMI</i>	Pirolisi	2000
<i>KARBONREK RCF Impianto Pilota</i>	Solvolisi	12
<i>Università di Nottingham</i>	Pirolisi	/
<i>SGL Automotive Carbon Fibres</i>	Pirolisi	1000
<i>Sigmatex</i>	Letto fluido	100
<i>Takayasu</i>	Pirolisi con riutilizzo dei gas prodotti come fonte energetica	1500
<i>Toray Industries</i>	Riciclo meccanico	/
<i>TRC</i>	Pirolisi	60
<i>Università di Manchester</i>	Pirolisi	1000
<i>V-Carbon US site</i>	Pirolisi	/
	Riciclo meccanico	20
	Solvolisi a bassa pressione	1,7

Il processo di pirolisi per il recupero della fibra di carbonio ha un livello di prontezza tecnologica (TRL) pari a 8, che indica che la tecnologia è attualmente nella fase di sviluppo del sistema.

Al contrario, i processi di solvolisi vengono attualmente utilizzati per produrre rCFs di qualità superiore, utilizzando meno energia e un minore impatto ambientale. Tuttavia, è difficile ottenere un margine di profitto positivo con questa tecnologia, nonostante l'eliminazione del pretrattamento dei CFRP e l'applicazione di una pressione normale durante la lavorazione. La solvolisi possiede un TRL 4, essendo nella fase di sviluppo tecnologico (*Figura 1.11*).

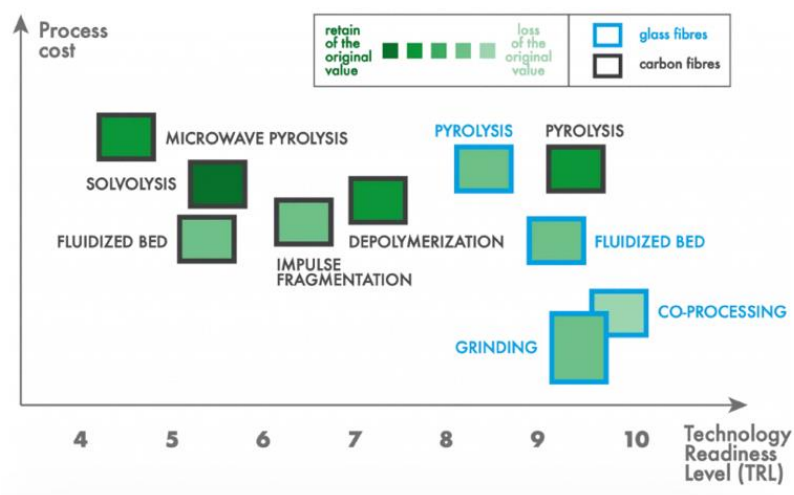


Figura 1.11 TRL dei vari processi di riciclo¹⁴

I fattori che spingono il riciclaggio degli CFRP includono l'aumento dei costi delle discariche, le restrizioni governative e legislative e la consapevolezza sociale dell'importanza dell'economia circolare. Tuttavia, il fattore più critico è l'inclusione di un nuovo mercato che renda il recupero e riciclo dei CFRP commercialmente redditizio.

Esempi di sforzi in tal senso possono essere dimostrati dalla formazione della prima catena di fornitura di materiali riciclati tra ELG e Boeing all'inizio del 2019, che indica la diffusione dei materiali compositi CFRP riciclati nell'industria aerospaziale. L'attuale crescente utilizzo di materiali compositi riciclati nelle automobili da parte di BMW e Volkswagen promuove la fattibilità economica dei CFRP riciclati nell'industria automobilistica. Con l'esigenza pressante di creare percorsi di riciclo a più alto valore, si stanno sviluppando diversi prodotti in fibra di carbonio recuperata (ad esempio, tappetini in tessuto non tessuto, tappetini in fibra corta allineati e filati in fibra di carbonio) e prodotti compositi riciclati (pellet termoplastici per lo

stampaggio a iniezione, filamenti per la stampa 3D, fogli termoplastici rinforzati con fibre discontinue, ecc).

Ad esempio, Shocker Composites e R&M International hanno collaborato per produrre fibre di carbonio recuperate densificate e pellet termoplastici di rCF. I risultati della stampa 3D su larga scala ottenuti con questi materiali riciclati hanno dimostrato di essere simili a quelli dei prodotti CF vergini, anche se a costi inferiori. I nuovi materiali riciclati con design personalizzati dei componenti offrono nuove opportunità per prodotti riciclati economici.

In un recente rapporto sull'analisi dei costi e delle opportunità di mercato per gli rCF nell'industria automobilistica²⁰, si è osservato che si possono ottenere fibre di carbonio riciclate a 5 \$/kg o meno, sulla base dei parametri di processo, tra cui la capacità dell'impianto di 500 t/anno-6000 t/anno⁶, che rappresenta circa il 15% del costo delle fibre di carbonio vergini. Per una capacità produttiva inferiore, pari a 100 t/anno, le fibre di carbonio riciclate devono raggiungere un valore di mercato di 15 \$/kg²¹ per essere finanziariamente redditizie. Il loro studio ha anche chiarito che il CFRP riciclato può fornire un significativo risparmio di peso rispetto all'acciaio e possedere proprietà meccaniche comparabili con un costo analogo. In particolare, il CFRP riciclato unidirezionale può migliorare notevolmente la competitività finanziaria (>35% di riduzione dei costi) grazie alle proprietà meccaniche più elevate e alla minore densità, che portano a strutture più leggere. Un'altra valutazione economica mostra che gli rCF hanno un elevato potenziale per sostituire le fibre di carbonio vergini o le fibre di vetro vergini. Dalla macinazione, gli rCF possono raggiungere 1€/kg con una capacità dell'impianto di 1000 t/anno²¹.

Circa il 40% dei rifiuti di CFRP viene generato durante la fase di produzione. Di questi, i rifiuti secchi di fibra di carbonio vengono utilizzati per la produzione di non-tessuti utilizzati nei sedili e nelle strutture del tetto delle BMW i3 e i8.

Le fibre recuperate dai rifiuti di CFRP sono utilizzate in applicazioni che richiedono prestazioni meccaniche meno severe e costi inferiori rispetto alle fibre di carbonio vergini. Come mostrato in **Figura 1.12** le fibre recuperate da un componente aerospaziale ad alto costo (alte prestazioni meccaniche) vengono poi utilizzate per la produzione di un componente sottoposto a sollecitazioni meccaniche minori e quindi ad un costo minore.

Il ciclo parte da un componente strutturale aerospaziale in fibra di carbonio unidirezionale. Le fibre recuperate vengono tagliate e pressate per formare un componente strutturale automobilistico in SMC. Questa parte può essere ulteriormente riciclata in un SMC non tessuto

a fibre corte con una frazione volumetrica di fibre inferiore per formare un componente semi-strutturale adatto ad applicazioni automobilistiche e marine. Queste fibre corte possono essere ulteriormente recuperate e potenzialmente utilizzate come filler per rinforzare matrici termoplastiche attraverso lo stampaggio a iniezione, con i compositi risultanti adatti ad applicazioni strutturali a basso carico nei trasporti di massa e nelle automobili, come i pannelli interni.

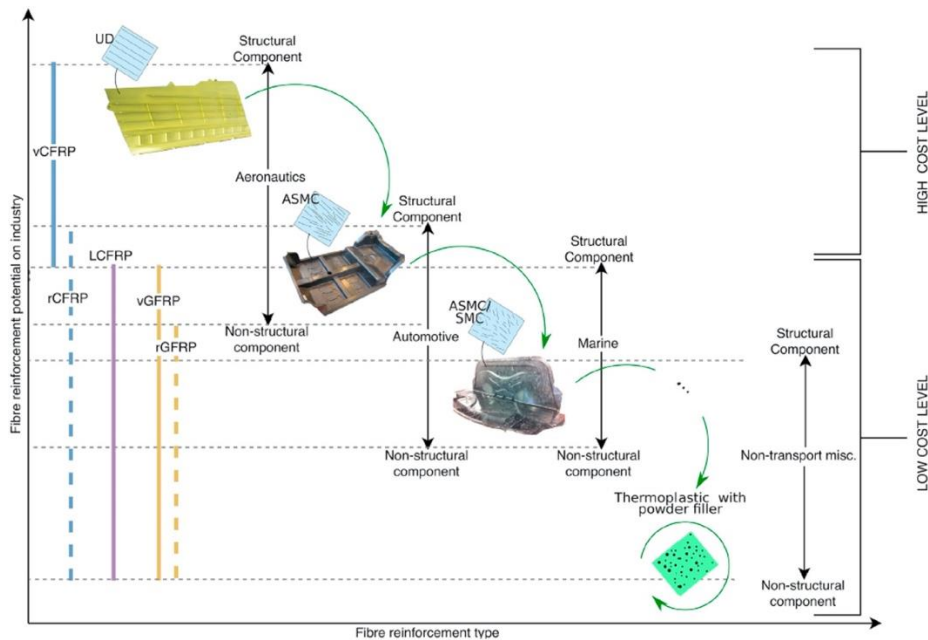


Figura 1.12 Rappresentazione del riutilizzo di rCF per diverse applicazioni.²⁰

1.6 Analisi LCA (Life Cycle Assessment)

La valutazione del ciclo di vita (LCA) è una tecnica utile per stimare l'impatto ambientale dei prodotti, materiali e servizi partendo dall'estrazione delle materie prime fino allo smaltimento finale, comprendendo tutti i processi coinvolti come l'estrazione, lavorazione, produzione, trasporto, uso, riutilizzo, manutenzione e il riciclaggio dei materiali coinvolti. La valutazione del ciclo di vita mira a offrire una visione sistematica della valutazione di prodotti e processi, tracciando i principali input e output di materiali ed energia, identificando e quantificando il consumo ed andando a valutare l'impatto ambientale. A differenza delle metodologie specifiche per sito, come l'audit ambientale (EA), l'LCA può ampliare i confini del sistema in esame al fine di contenere tutti gli oneri e gli impatti sulle emissioni e sui rifiuti. Date specifiche quantità

di input utilizzati o di output emessi, questo tipo di analisi è chiamato inventario del ciclo di vita (LCI). L'LCA contiene un LCI che collega i prodotti generati con i danni causati.

Il quadro di riferimento dell'LCA è costruito attraverso la serie di standard di gestione ambientale (EMS) introdotti dall'International Standards Organization (ISO 14000).²²

Sebbene l'LCA sia un'analisi concettualmente semplice, in realtà si tratta di uno studio complesso e difficile per i seguenti motivi:

- Difficoltà nello stabilire i vincoli del sistema
- Difficoltà nell'ottenere dati accurati
- Difficoltà nel valutare correttamente i risultati

La struttura dell'LCA comprende le seguenti quattro fasi:

- 1) Inizialmente viene definito l'obiettivo e l'ambito dello studio in esame
- 2) Successivamente si crea un modello che rappresenti il ciclo di vita del prodotto, considerando anche tutti gli input e output energetici relativi ai materiali (LCI)
- 3) In terzo luogo, si procede alla stima dell'impatto ambientale sulla base dello studio della rilevanza ambientale di tutti i flussi in entrata e in uscita durante il ciclo di vita.
- 4) Infine, si interpretano i risultati complessivi.

Considerando i **materiali compositi**, prima di valutare la domanda energetica del ciclo di vita, vengono delineate le fasi del ciclo di vita dei singoli elementi che andranno a costituire il manufatto finale: produzione, fabbricazione, l'uso e le fasi di fine vita.

1.6.1 Produzione delle materie prime

La prima fase del ciclo di vita del prodotto consiste nell'estrazione dei combustibili fossili per la produzione di materiali polimerici o simili, i quali vengono poi raffinati e separati nei vari tagli. La fase successiva prevede la produzione dei materiali polimerici, dove ogni tipologia di polimero possiede la propria richiesta energetica (**Tabella 1.6**):

Le matrici termoindurenti e termoplastiche, vengono prodotte industrialmente attraverso processi chimici ad alta intensità energetica. Il settore delle materie plastiche e delle resine dell'industria chimica ha consumato 414 milioni di GJ di energia negli USA nel 1998, pari al 2,2% dell'energia totale consumata nell'interna nazione. Tra le resine polimeriche, i composti termoindurenti (resine poliestere ed epossidiche utilizzate nei compositi fibrorinforzati) hanno una domanda energetica relativamente bassa.

Tabella 1.6 Domanda energetica per la produzione delle commodities plastiche.²²

<i>Tipologia di polimero</i>	<i>Domanda energetica (MJ/Kg)</i>
<i>Poliestere</i>	63-78
<i>Resina epossidica</i>	76-80
<i>LDPE</i>	65-92
<i>PP</i>	72-112
<i>PVC</i>	53-80
<i>PS</i>	71-118
<i>PC</i>	80-115

Focalizzando l'attenzione sulla produzione delle fibre, le intensità energetiche variano a seconda della tecnologia, dei metodi di produzione e delle infrastrutture (**Tabella 1.7**):

Tabella 1.7 Domanda energetica per la produzione delle fibre.²²

<i>Fibre</i>	<i>Domanda enegetica (MJ/Kg)</i>
<i>Fibre di vetro</i>	13-32
<i>Fibra di carbonio</i>	183-286
<i>Fibre polimeriche</i>	222-245
<i>Fibra di lino</i>	6,5
<i>Fibra di canna cinese</i>	3,6

Ad esempio le fibre di vetro, che sono uno dei materiali di base più comuni per rinforzare le matrici plastiche, hanno intensità energetiche di produzione molto variabili. Confrontando tra loro i principali produttori di fibre di vetro (PPG, OwensCorning e Vetrotex), si può evincere che: OwenCorning, per la produzione delle fibre, consuma 12,58 MJ/kg, mentre la domanda energetica di Vetrotex è pari a 32,0 MJ/kg.²³ Inoltre, anche per uno stesso produttore, le intensità energetiche variano in modo significativo: Gli stabilimenti Vetrotex in Germania consumano 32,0 MJ/kg, mentre quelli di Vetrotex International 25,3 MJ/kg. Ciò si spiega in parte con le economie di scala, dove un consumo energetico basso deriva da impianti di grandi dimensioni che consentono un risparmio energetico di circa il 20%.

Considerando ora le fibre naturali, tra cui le fibre di canna cinese e di lino, la domanda energetica di produzione è relativamente bassa, poiché provengono da fonti naturali. Tuttavia, vi sono altri impatti ambientali legati alla loro coltivazione, in particolare l'uso di terra, acqua, fertilizzanti e pesticidi.²³

Le fibre naturali utilizzano il 45% in meno di energia rispetto alle fibre di vetro, ma comportano maggiori utilizzi di acqua dovute all'applicazione di fertilizzanti nella coltivazione.²⁴

Le fibre di carbonio, che sono i tipici materiali di rinforzo nei compositi a base polimerica, hanno un contenuto energetico molto elevato rispetto alle altre fibre che comporta costi elevati di produzione. Questo può essere un ostacolo ad un uso diffuso dei compositi rinforzati con fibre di carbonio, anche se mostrano proprietà meccaniche eccezionali rispetto ad altri materiali ingegneristici come metalli e composti ceramici. I CFRP vengono impiegati in molteplici applicazioni perché sono leggeri, resistenti e chimicamente inerti. Il risparmio, in termini di peso, derivante dall'uso di CFRP porta ad una significativa riduzione degli sprechi energetici soprattutto nel settore dei trasporti rispetto ai metalli pesanti come l'acciaio, anche se la loro intensità energetica è superiore a quella dell'acciaio. È stato riportato che la sostituzione dei componenti in acciaio con quelli in composito rinforzato con fibre di carbonio può far risparmiare fino al 60-80% del peso del componente.²⁵

1.6.2 Fabbricazione dei materiali compositi

Date le loro ottime proprietà meccaniche e la loro leggerezza, i CFRP vengono utilizzati in molti settori dell'automotive ed aerospaziale, dove vengono lavorati usando diverse tecniche di produzione che permettono di ottenere tutte le forme necessarie per il completamento del manufatto finale. La domanda energetica varia a seconda del processo utilizzato (**Tabella 1.8**):

Tabella 1.8 Domanda energetica delle tecnologie di produzione dei CFRP.²²

<i>Tecnica produttiva</i>	<i>Domanda energetica (MJ/Kg)</i>
<i>Autoclave molding</i>	21,9
<i>Spray up</i>	14,9
<i>Resin transfer molding (RTM)</i>	12,8
<i>Vacuum assisted resin infusion (VARI)</i>	10,2
<i>Cold press</i>	11,8
<i>Sheet molding compound (SMC)</i>	3,5
<i>Filament winding</i>	2,7
<i>Poltrusion</i>	3,1
<i>Injection molding</i>	19,0
<i>Glass fabric manufacturing</i>	2,6
<i>Prepreg production</i>	40,0

1.6.3 Utilizzo dei CFRP

La fase di utilizzo si riferisce al periodo di vita di un componente in cui esso svolge la sua applicazione predeterminata. Per qualsiasi applicazione la domanda energetica è determinata dagli impatti ambientali e dai costi della fase d'uso, in particolare gli ultimi possono essere suddivisi in quelli derivanti dall'uso generale e quelli derivanti dalle attività di manutenzione. Ad esempio, considerando i trasporti, il metodo principale per la valutazione della domanda energetica e delle emissioni dei veicoli sono la distanza percorsa durante l'intera vita con il conseguente consumo di carburante (manutenzione e riparazione sono irrilevanti rispetto al consumo di carburante).²⁶

La fase di utilizzo dei CFRP costituisce la parte predominante per il consumo energetico, contribuendo tra il 60 e l'80% dell'energia totale consumata durante il ciclo di vita, principalmente a causa dell'impatto del peso del veicolo. 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. 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.²⁷ Pertanto, i vantaggi legati alla leggerezza del CFRP sono maggiori nel settore dei trasporti, dove le fasi di utilizzo sono, sicuramente le più lunghe.

1.6.4 Fase di fine vita

Ad oggi, esistono diverse tipologie di metodi di riciclaggio e di fine vita per i compositi polimerici, tra cui la pirolisi, l'idrolisi, il riciclaggio chimico, la rimacinazione e l'incenerimento. Tuttavia, il livello effettivo di riciclaggio dei compositi è attualmente piuttosto basso. Nella maggior parte dei casi i compositi vengono smaltiti in discarica anche se, considerando la loro durata estremamente lunga, questa opzione non è ideale. È necessario estrarre e riutilizzare l'energia ancora immagazzinata nei singoli costituenti del manufatto. Infatti, il processo di riciclo tramite pirolisi permette di ricavare prodotti che possono essere utilizzati come combustibili o materie prime per prodotti petrolchimici.¹⁸

Il recupero dei CFRP tramite idrolisi permette di depolimerizzare la matrice polimerica (poliestere e poliammidi) ricavando i monomeri di partenza, i quali possono poi essere miscelati con quelli vergine al fine di riottenere la matrice.¹⁵ Il riciclaggio chimico prevede la separazione della matrice polimerica dalle fibre di rinforzo, consentendo così il riutilizzo delle fibre.¹⁷ Nel metodo della rimacinazione (riciclo meccanico), i materiali compositi vengono ridotti in piccoli pezzi che vengono utilizzati come riempitivi in altre parti composite stampate.¹³ Sebbene sia il riciclo chimico che meccanico consentano di riutilizzare i materiali, entrambi richiedono notevoli fasi di lavorazione prima del riutilizzo. Inoltre, soprattutto nel caso del metodo di rimacinazione, la maggior parte degli scarti recuperati non può essere sostituita da materiali vergini, per cui la maggior parte viene impiegata in applicazioni che richiedono proprietà meccaniche inferiori.

Nel complesso, la fase di fine vita rappresenta un ostacolo importante per le applicazioni ecologiche su larga scala dei materiali compositi, a causa dell'assenza di metodi di riciclaggio riparatori praticabili (ad oggi il tasso di riciclo dei CFRP è pari al 5%).²⁸

Le LCA applicate al riciclo dei CFRP si limitano ad analizzare la rigenerazione delle fibre, in quanto fino ad ora i rifiuti di CFRP venivano inviati in discarica per lo smaltimento, essendo un processo economico ed in grado di gestire grandi quantità di rifiuti.¹⁷ In alternativa allo smaltimento in discarica è possibile recuperare una parte di energia tramite l'incenerimento, andando a ridurre la domanda energetica complessiva a dispetto delle maggiori emissioni di processo rispetto alle discariche, in quanto l'energia recuperata viene detratta dal CED totale.²⁹ 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 (**Figura 1.13**).

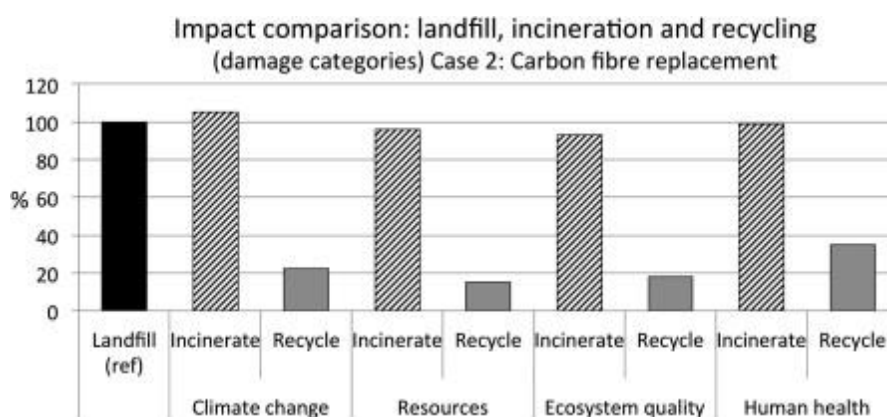


Figura 1.13 Confronto degli impatti ambientali derivanti dallo smaltimento in discarica ed incenerimento.²⁹

Il problema fondamentale nello smaltimento in discarica e dell'incenerimento risiede nel fatto che la maggior parte o addirittura tutta l'energia intrinseca dei CFRP viene persa. Il riciclaggio è un'alternativa, in quanto i prodotti ottenuti possono essere usati come riempitivi o come rinforzi per materiali a basse prestazioni. 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. La pirolisi può produrre rCF di alto valore, su scala commerciale (oltre 1000 tonnellate/anno) ed è un processo che richiede una domanda di energia molto più bassa rispetto alla produzione di fibre di carbonio vergini (**Tabella 1.9**).¹⁷

Tabella 1.9 Stima della domanda energetica e dell'impatto ambientale per le tecnologie di riciclaggio del CFRP.

Processo	Domanda energetica	Emissioni di gas serra
	(MJ/Kg)	(Kg CO ₂ eq/Kg)
Discarica	0,11-0,4	0,09-4,61
Incenerimento	32-34	2,17-3,05
Macinazione meccanica	0,14-51	36
Pirolisi	2,8-30	-
Pirolisi tramite microonde	-	-
Solvolisi	15-64	-

Capitolo 2

SCOPO

I compositi rinforzati con fibre di carbonio (CFRC) stanno sempre più sostituendo i materiali convenzionali in applicazioni che necessitano di alte prestazioni meccaniche⁵, grazie alla loro leggerezza e alle eccellenti proprietà meccaniche.³⁰ Di conseguenza, la domanda globale di CFRC è cresciuta dal 2018 al 2019 da 128.500 a 141.500 tonnellate/anno e si prevede che sarà di circa 197.000 tonnellate/anno nel 2023.^{8 21} Dato l'enorme incremento della loro produzione e delle loro applicazioni, uno dei principali problemi risiede nel loro smaltimento, sia a fine vita che degli scarti e sfridi di lavorazione.³¹ Inoltre, la produzione di fibre di carbonio (CF) necessita di un elevato fabbisogno energetico (183-286 MJ/kg)²², pertanto la possibilità di recupero dei compositi in ottica di riutilizzo delle CF (ovvero la frazione a più alto valore aggiunto del composito) sembra essere un'opzione promettente in termini di sostenibilità ed economia circolare.²⁹ Nell'ottica di identificare una metodologia per recuperare e riciclare questi materiali, il lavoro della presente tesi di laurea sperimentale, svolto presso il gruppo di ricerca di polimeri del Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari" in collaborazione con Leonardo SpA, è stato quello di studiare e ottimizzare il processo di **pirogassificazione** su CRFP aeronautici. I materiali studiati sono 2 prepreg e due manufatti curati ottenuti dai due prepreg.

Nella prima parte del lavoro ci si è focalizzati sullo studio approfondito degli articoli presenti in letteratura riguardanti le condizioni adottate nel processo di pirolisi dei CFRP e sulle successive caratterizzazioni che generalmente vengono effettuate per il controllo della qualità delle fibre trattate.

Sucessivamente è stata eseguita una caratterizzazione preliminare dei materiali a disposizione. In particolare, è stata investigata dapprima la natura della matrice polimerica facente parte dei prepreg tramite spettroscopia FT-IR in modalità ATR e, in secondo luogo, analisi termogravimetriche mediante l'utilizzo della TGA, al fine di investigare la cinetica di degradazione della matrice polimerica e l'andamento della perdita di massa in funzione del tempo e della temperatura.

Queste prove hanno consentito di stabilire che la Temperatura ottimale di lavoro è di 600°C.

Il processo di pirogassificazione presenta tecnologicamente un doppio trattamento: durante la prima fase (**pirolisi**) i campioni vengono trattati a 600°C in atmosfera inerte (N₂) in modo tale da termodegradare la matrice polimerica; la seconda fase (**gassificazione**) invece differisce

dalla prima per l'utilizzo di un ambiente ossidante (aria) al fine di decomporre il char formatosi durante lo step pirolitico a CO₂ ed ottenere le fibre di carbonio riciclate (rCF) prive di matrice. Durante tutte le prove l'unica variabile investigata e poi ottimizzata è stata il tempo di permanenza sia della fase di pirolisi sia di gassificazione. Durante i test di pirogassificazione, tutti i campioni vengono inseriti direttamente all'interno del reattore alla temperatura di 600°C, in modo tale da simulare il comportamento di un impianto industriale di riciclo (in fase di realizzazione) che opera con una alimentazione in continuo.

Tutte le rCF ottenute sono state sottoposte a caratterizzazione morfologica e statistica dei relativi diametri tramite l'utilizzo di un microscopio a scansione elettronica (SEM), caratterizzazione meccanica tramite prove di trazione su singola fibra e infine mappatura atomica (EDX) per determinare la distribuzione superficiale di ossigeno e carbonio presente sulle fibre.

Le proprietà meccaniche e le caratteristiche morfologiche delle rCF sono state confrontate con le rispettive fibre vergini di partenza in modo tale da verificare sia la possibile degradazione delle fibre (con un conseguente diminuzione dei diametri e delle proprietà meccaniche) sia la presenza di matrice polimerica residua non degradata.

RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Materiali

I materiali utilizzati per il lavoro della presente tesi di laurea sperimentale sono stati forniti da Leonardo SpA, società leader nella produzione di compositi per l'aeronautica, e per motivi di riservatezza commerciale, sono stati denominati come segue:

Campione G, prepreg e curato (**Figura 3.1**):



Figura 3.1 *Campione G*, a sinistra prepreg (*G*) e a destra materiale curato (*G*)

Campione F, prepreg e curato (**Figura 3.2**):

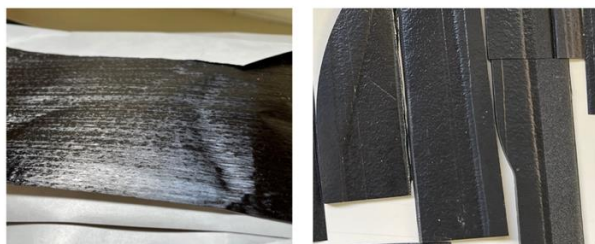


Figura 3.2 *Campione F*, a sinistra prepreg (*F*) e a destra materiale curato (*F*)

Costituiti da fibre di carbonio vergini denominate:

- *Fibre vergini G – T830 (Figura 5.3)*



Figura 5.3 Fascio di fibre vergini G

- *Fibre vergini F – T600 (Figura 5.4)*



Figura 5.4 Fascio di fibre vergini F

3.2 Caratterizzazioni preliminari

3.2.1 Analisi ATR

La natura chimica della resina polimerica utilizzata è stata identificata mediante analisi FT-IR in modalità ATR con un successivo confronto degli spettri ottenuti con quelli delle più comuni resine utilizzate per fabbricare i CFRP.

Di seguito si riportano le analisi eseguite sulle due tipologie di materiale nella forma di prepreg che è ancora flessibile e non estremamente rigido come il curato).

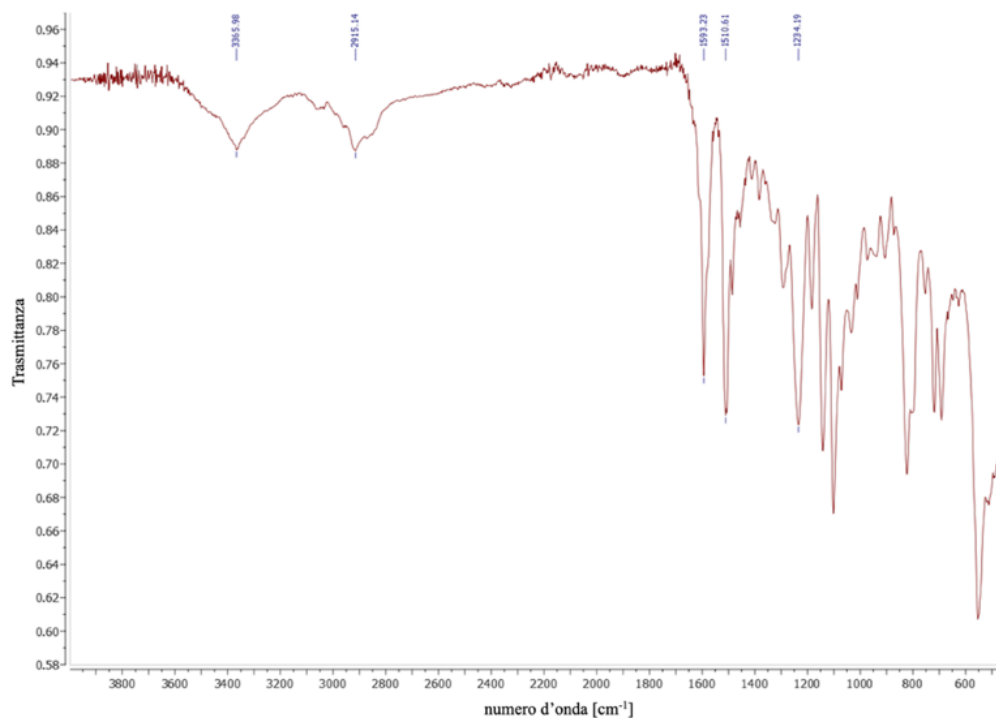


Figura 3.3 Spettro ATR del campione denominato prepreg G

Confrontando lo spettro IR ottenuto (**Figura 3.3**) con quelli presenti in letteratura si evince che la matrice utilizzata nel campione in esame è di natura epossidica. A conferma di ciò, è possibile distinguere i seguenti segnali:

- 3365 cm^{-1} : Stretching O-H
- 2915 cm^{-1} : Stretching C-H (aromatici e alifatici)
- 1593 cm^{-1} : Stretching C=C (aromatici)
- 1510 cm^{-1} : Stretching C-C (aromatici)
- 1234 cm^{-1} : Stretching C-O-C (etero)

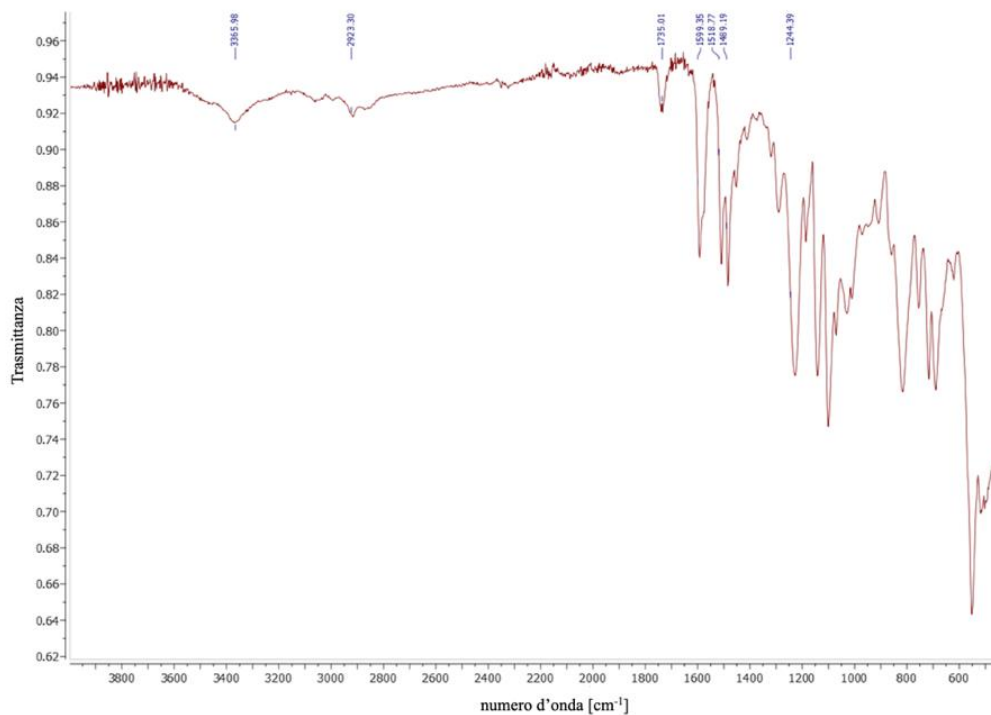


Figura 3.4 Spettro ATR del campione denominato *pregreg F*

Confrontando lo spettro ottenuto (**Figura 3.4**) con quelli presenti in letteratura si evince che anche nel caso del *pregreg F* la matrice utilizzata è di natura epossidica. A conferma di ciò, è possibile distinguere i seguenti segnali:

- 3365 cm^{-1} : Stretching O-H
- 2923 cm^{-1} : Stretching C-H (aromatici e alifatici)
- 1599 cm^{-1} : Stretching C=C (aromatici)
- 1518 cm^{-1} : Stretching C-C (aromatici)
- 1244 cm^{-1} : Stretching C-O-C (etero)

3.2.2 Analisi termogravimetrica (TGA)

Le analisi termogravimetriche (TGA) sono state effettuate (sempre in triplo) al fine di studiare il comportamento dei materiali cercando di riprodurre il trattamento in impianto pilota su scala di laboratorio e successivamente in impianto industriale. Infatti, in un'ottica di impianto industriale che lavora con una alimentazione in continuo, tutte le analisi TGA sono state condotte utilizzando una rampa di temperatura che in pochi minuti raggiunge il valore voluto (600°C). Questo perché nell'impianto industriale, l'alimentazione di scarti di CFRP viene convogliata verso una camera termostata già in temperatura. L'utilizzo della temperatura di 600°C è stato stabilito da uno studio approfondito della letteratura e dall'esperienza pregressa del gruppo di ricerca.

Grazie ad una serie di analisi termogravimetriche preliminari sono state stabilite le condizioni operative adatte sia per il prepreg sia per il curato, andando ad aumentare i tempi di residenza delle due fasi termodegradative della matrice polimerica fino al raggiungimento di una perdita di massa costante nel tempo (plateau):

Prepreg

1. Rampa 40°C/min da 25°C a 600°C in atmosfera di N₂
2. Isoterma di 30min a 600°C in atmosfera di N₂ (Pirolisi)
3. Isoterma di 5h a 600°C in atmosfera di aria (Gassificazione)

Curato

1. Rampa 40°C/min da 25°C a 600°C in atmosfera di N₂
2. Isoterma di 60min a 600°C in atmosfera di N₂ (Pirolisi)
3. Isoterma di 5h a 600°C in atmosfera di aria (Gassificazione)

Campione G

L'analisi TGA sul prepreg G riportata in **Figura 3.7** mostra come dopo la fase di pirolisi si ha una perdita di massa media pari al 25% del materiale iniziale dovuta alla degradazione della matrice epossidica. Successivamente al cambio di atmosfera da inerte ad ossidante si ha un'ulteriore perdita media pari all'8% dovuta alla degradazione del char/carbonio amorfo

pirolitico) presente sulle fibre. Questo permette anche di determinare il rapporto medio in peso fibra:matrice del campione che risulta essere 67:33.

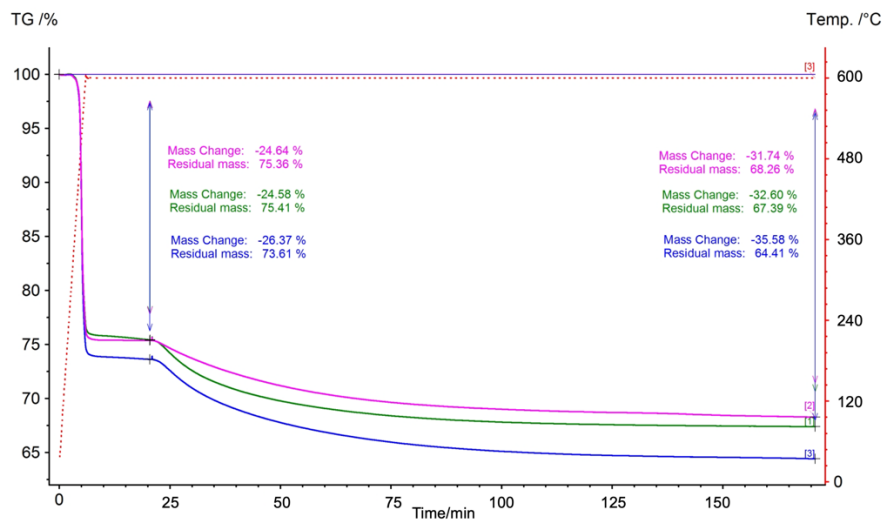


Figura 3.7 Analisi TGA prepreg G

L'analisi TGA sul materiale curato G riportata in **Figura 3.8** mostra come dopo la fase di pirolisi si ha una perdita di massa media pari al 28% del materiale iniziale dovuta alla degradazione della matrice epossidica. Successivamente al cambio di atmosfera da inerte ad ossidante si ha un'ulteriore perdita media pari all'9% dovuta alla degradazione del char/carbonio amorfo pirolitico presente sulle fibre. Questo permette anche di determinare il rapporto medio in peso fibra:matrice del campione che risulta essere 63:37.

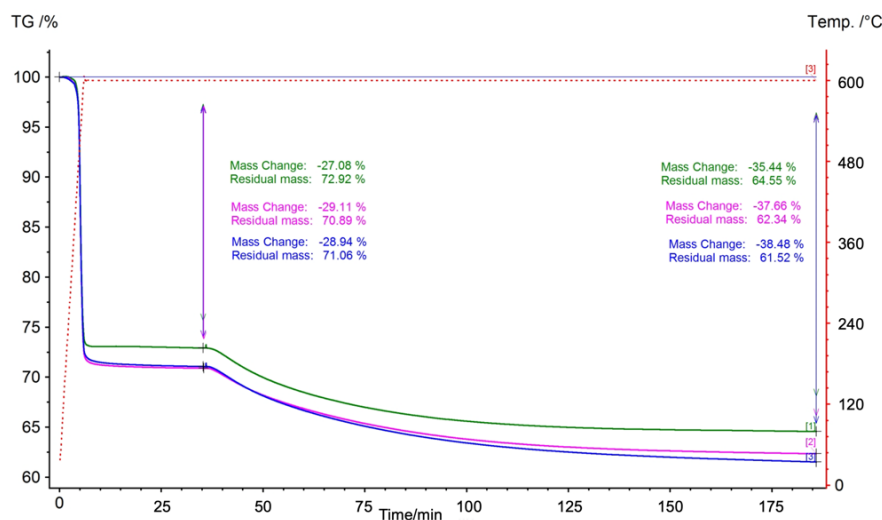


Figura 3.8 Analisi TGA materiale curato G

Campione F

L'analisi TGA sul prepreg F riportata in **Figura 3.9** mostra come dopo la fase di pirolisi si ha una perdita di massa media pari al 21% del materiale iniziale dovuta alla degradazione della matrice epossidica. Successivamente al cambio di atmosfera da inerte ad ossidante si ha un'ulteriore perdita media pari al 13% dovuta alla degradazione del char/carbonio amorfo pirolitico presente sulle fibre. Questo permette anche di determinare il rapporto medio in peso fibra:matrice del campione che risulta essere 66:34.

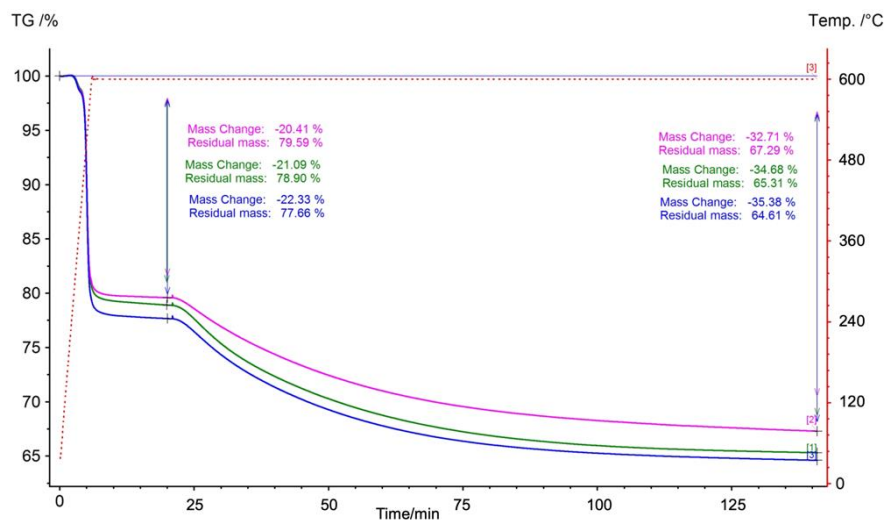


Figura 3.9 Analisi TGA prepreg F

L'analisi TGA sul materiale curato F riportata in **Figura 3.10** mostra come dopo la fase di pirolisi si ha una perdita di massa media pari al 22% del materiale iniziale dovuta alla degradazione della matrice epossidica. Successivamente al cambio di atmosfera da inerte ad ossidante si ha un'ulteriore perdita media pari a 12% dovuta alla degradazione del char/carbonio amorfo pirolitico presente sulle fibre. Questo permette anche di determinare il rapporto medio in peso fibra:matrice del campione che risulta essere 66:34.

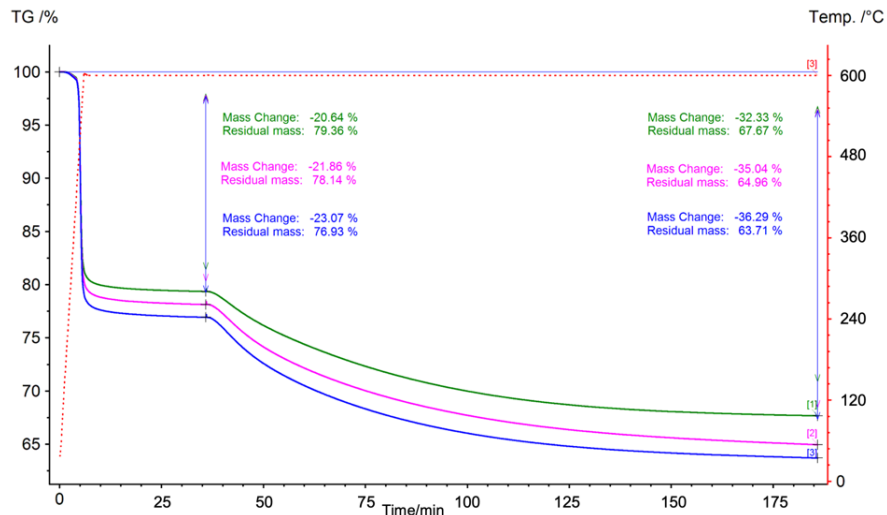


Figura 3.10 Analisi TGA sul materiale curato F

3.3 Pirogassificazione: prove preliminari

Le informazioni preliminari sui tempi di residenza ottenute dalle analisi TGA sono state utilizzate per mettere a punto il processo termochimico su impianto pilota che coinvolge prima una fase di pirolisi in ambiente inerte (N_2) e poi una fase di gassificazione in ambiente ossidante (O_2/N_2) a $600^\circ C$ in muffola (**Figura 3.11**).



Figura 3.11 Muffola utilizzata per il processo di pirogassificazione

Tutti i campioni sono stati inseriti in crogioli ceramici all'interno della camera alla temperatura di $600^\circ C$ in modo tale da simulare il comportamento di un impianto industriale di riciclo che opera con una alimentazione in continuo a temperatura fissa.

Considerando le analisi TGA sia per il *campione F* sia per il *campione G*, ci si è focalizzati sui tempi di residenza che seguono:

- Prepreg → Pirolisi 15-30 min; Gassificazione 30-45 min.
- Curato → Pirolisi 30-45 min; Gassificazione 30-45 min.

Per ogni singola prova sperimentale, si è misurata la **massa iniziale** del campione, quella **post-pirolisi** e quella **post-gassificazione** utilizzando una bilancia analitica ed andando poi a calcolare la perdita di peso %.

Di seguito sono riportati i risultati sperimentali ottenuti su ogni singolo materiale investigato variando i tempi della fase pirolitica e della fase di gassificazione (**Tabelle 3,1, 3,3, 3,5 e 3,7**).

Campione G

1) Prepreg G

Tabella 3.1 Risultati sperimentali dei vari trattamenti di pirogassificazione sul prepreg G

Prove	Massa	<i>Pirolisi</i>			<i>Gassificazione</i>			Perdita Totale
		Tempo (min)	T (°C)	Perdita (%)	Tempo (min)	T (°C)	Perdita (%)	
1	0,6331	15	600	30,6	30	600	8,6	36,6
2	0,7626	15	600	30,6	35	600	8,7	36,6
3	0,7460	15	600	30,0	40	600	9,1	36,4
4	0,7958	15	600	29,6	45	600	8,7	35,7
5	0,8244	30	600	30,3	30	600	7,9	35,8
6	0,9223	30	600	30,3	35	600	8,7	36,4
7	0,8768	30	600	29,9	40	600	9,2	36,3
8	0,8332	30	600	29,8	45	600	9,2	36,3

Con i dati ottenuti si è poi graficata la perdita di massa % in funzione del tempo di residenza (**Figura 3.12**).

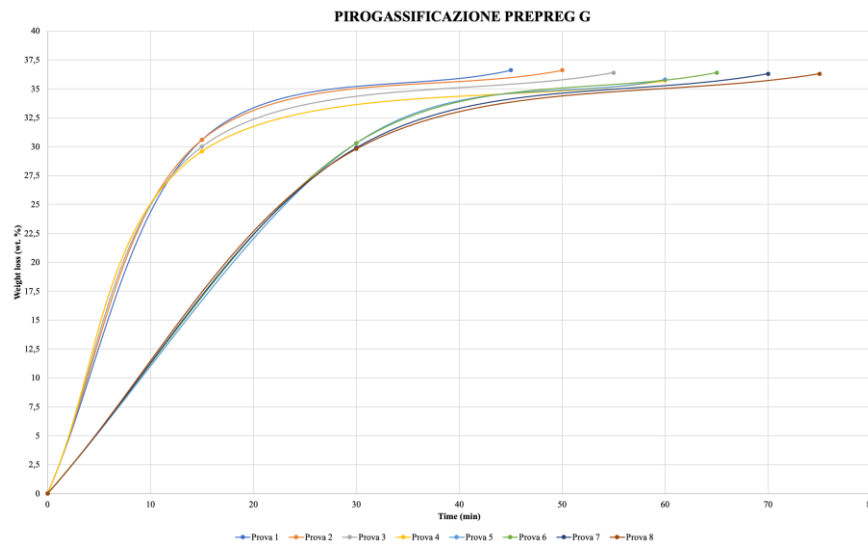


Figura 3.12 Risultati sperimentali dei vari trattamenti di pirogassificazione sul prepreg G

Prima di discutere i risultati ottenuti è bene notare che:

- 1) Per una migliore interpretazione dei risultati, le curve sono state ottenute interpolando tre punti per ogni prova (zero iniziale, perdita di massa post-pirolisi e perdita di massa finale post-gassificazione) e che quindi non rappresentano un vero e proprio andamento.
- 2) Per ogni singola prova, il primo tratto della curva rappresenta la perdita di massa % nella fase di pirolisi mentre il secondo tratto rappresenta la gassificazione.
- 3) Il punto finale viene visualizzato sul grafico andando a sommare il tempo di residenza della fase di pirolisi con quello della gassificazione (per esempio: Tempo pirolisi 15 min; Tempo gassificazione 30 min → Tempo totale 45 min).

Nella fase di *pirolisi* non si nota una differenza significativa di perdita di peso in nessuna delle prove svolte a 15 e 30 minuti, è quindi possibile affermare che il tempo ottimale della prima fase del processo di degradazione corrisponde al valore tale per cui si ottiene la medesima quantità di matrice persa nel minor tempo possibile (15 minuti).

Al contrario, aumentando il tempo di permanenza della fase di *gassificazione* si nota un piccolo incremento di perdita di peso incrementando il tempo di residenza da 30 min a 45 min.

In questo caso è possibile ipotizzare un tempo di gassificazione ottimale (45 min), il quale corrisponde al punto tale per cui le fibre di carbonio nel campione finale risultino il più possibile flessibili e separate tra loro, indice di una completa degradazione della matrice (**Tabella 3.2**).

Tabella 3.2 Perdite di massa medie del prepreg G al variare dei tempi di residenza

	Tempo (min)	Perdita di massa % media
<i>Pirolisi</i>	15	30,2
	30	30,1
<i>Gassificazione</i>	30	8,3
	35	8,7
	40	9,2
	45	9,0

2) Materiale curato G

Tabella 3.3 Risultati sperimentali dei vari trattamenti di pirogassificazione sul materiale curato G

Prove	Massa	<i>Pirolisi</i>			<i>Gassificazione</i>			Perdita Totale
		Tempo (min)	T (°C)	Perdita (%)	Tempo (min)	T (°C)	Perdita (%)	
1	4,4743	30	600	29,6	30	600	10,9	37,3
2	3,2200	30	600	29,8	35	600	11,9	38,2
3	3,9691	30	600	29,2	40	600	15,6	40,2
4	3,5455	30	600	29,5	45	600	19,7	43,4
5	3,8630	35	600	29,8	30	600	11,1	37,6
6	4,3146	35	600	30,0	35	600	11,6	38,1
7	4,1042	35	600	30,1	40	600	17,4	42,3
8	3,5657	35	600	30,5	45	600	17,7	42,8
9	4,1471	40	600	29,4	30	600	10,2	36,6
10	4,5296	40	600	29,7	35	600	12,6	38,6
11	3,7440	40	600	29,8	40	600	16,8	41,6
12	4,0593	40	600	29,7	45	600	17,2	41,8
13	4,9586	45	600	30,0	30	600	11,9	38,3
14	3,9536	45	600	30,2	35	600	12,6	39,0
15	3,4305	45	600	29,9	40	600	17,8	42,4
16	4,8737	45	600	29,8	45	600	19,1	43,2

Con i dati ottenuti si è poi graficata la perdita di massa % in funzione del tempo di residenza (Figura 3.13).

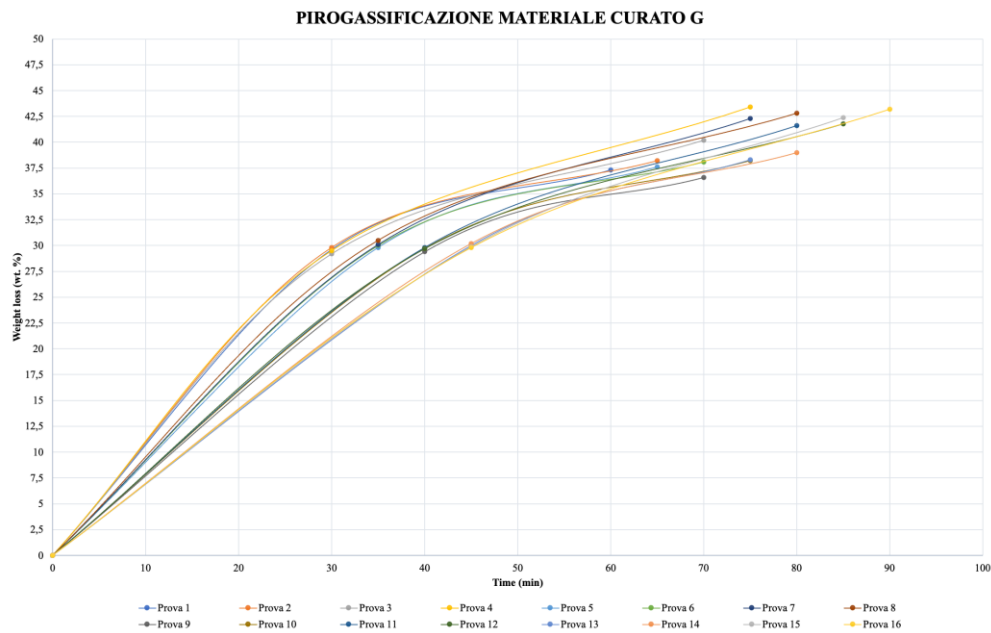


Figura 3.13 Risultati sperimentali dei vari trattamenti di pirogassificazione sul materiale curato G

Nella fase di *pirolisi* non si nota una differenza significativa di perdita di peso tra le prove svolte a 30, 35, 40 e 45 minuti. Il tempo ottimale della prima fase del processo di degradazione corrisponde al valore tale per cui si ottiene la medesima quantità di matrice persa nel minor tempo possibile con CF flessibili e completamente distaccate le une dalle altre, che corrisponde a 30 minuti (Figura 3.14).



Figura 3.14 Materiale curato G: a sinistra il campione pre-trattamento mentre a destra lo stesso trattato per 30 minuti durante la fase di pirolisi e 35 minuti in gassificazione.

Al contrario, durante la fase di gassificazione si nota una differenza significativa di perdita di peso tra le prove all'aumentare del tempo di permanenza.

Anche in questo caso è possibile ipotizzare che dopo 45 minuti di gassificazione è possibile ottenere il campione finale completamente privo del char formatosi durante la fase precedente (Tabella 3.4).

Tabella 3.4 Perdite di massa medie del materiale curato G al variare dei tempi di residenza

	<i>Tempo (min)</i>	<i>Perdita di massa % media</i>
<i>Pirolisi</i>	30	29,5
	35	30,1
	40	29,7
	45	30,0
<i>Gassificazione</i>	30	11,0
	35	12,2
	40	16,9
	45	18,4

Campione F

1) Prepreg F

Tabella 3.5 Risultati sperimentali dei vari trattamenti di pirogassificazione sul prepreg F

Prove	Massa	<i>Pirolisi</i>			<i>Gassificazione</i>			Perdita Totale
		Tempo (min)	T (°C)	Perdita (%)	Tempo (min)	T (°C)	Perdita (%)	
1	0,5061	15	600	24,6	30	600	12,1	33,7
2	0,4472	15	600	24,8	35	600	13,2	34,7
3	0,5050	15	600	24,5	40	600	13,7	34,8
4	0,5968	15	600	24,2	45	600	14,1	34,9
5	0,5438	30	600	25,9	30	600	11,9	34,7
6	0,6715	30	600	25,3	35	600	12,4	34,6
7	0,6106	30	600	24,9	40	600	14,5	35,8
8	0,6041	30	600	24,4	45	600	13,9	34,9

Con i dati ottenuti si è poi graficata la perdita di massa % in funzione del tempo di residenza (Figura 3.14).

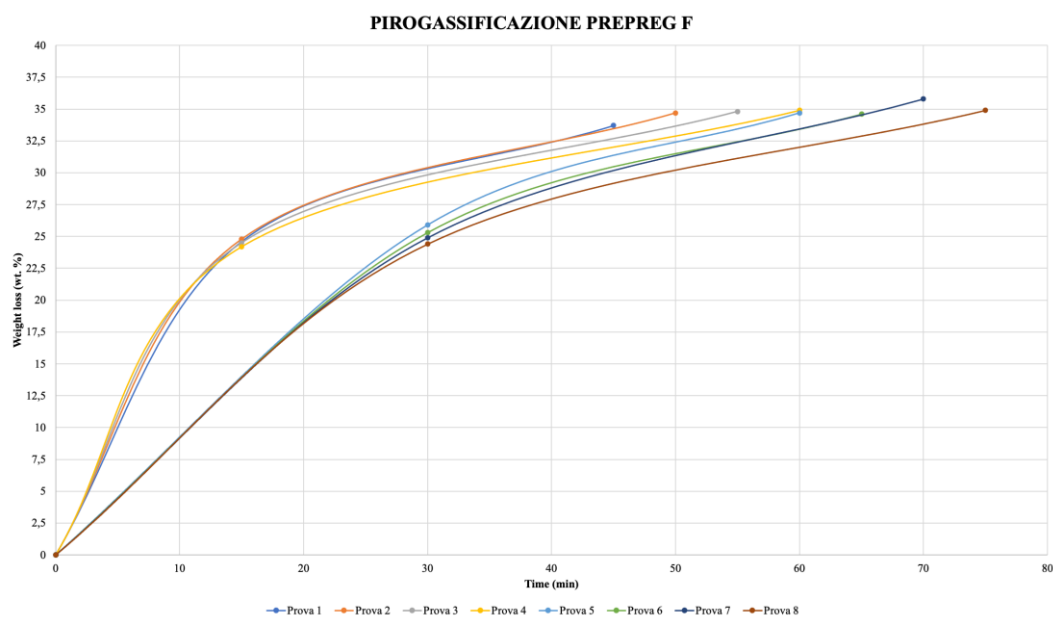


Figura 3.14 Risultati sperimentali dei vari trattamenti di pirogassificazione sul prepreg F

Nella fase di *pirolisi* non si nota una differenza significativa di perdita di peso in nessuna delle prove svolte a 15 e 30 minuti, è quindi possibile affermare che il tempo ottimale della prima fase del processo di degradazione corrisponde al valore tale per cui si ottiene la medesima quantità di matrice persa nel minor tempo possibile (15 minuti). Al contrario, aumentando il tempo di permanenza della fase di *gassificazione* si nota un piccolo incremento di perdita di peso incrementando il tempo di residenza da 30 min a 45 min. Anche in questo caso è possibile ipotizzare un tempo di gassificazione ottimale (45 min) (Tabella 3.6).

Tabella 3.6 Perdite di massa medie del prepreg F al variare dei tempi di residenza

	Tempo (min)	Perdita di massa % media
<i>Pirolisi</i>	15	24,5
	30	25,1
<i>Gassificazione</i>	30	12,0
	35	12,8
	40	14,1
	45	14,0

2) Materiale curato F

Tabella 3.7 Risultati sperimentali dei vari trattamenti di pirogassificazione sul materiale curato F

Prove	Massa	<i>Pirolisi</i>			<i>Gassificazione</i>			Perdita Totale
		Tempo (min)	T (°C)	Perdita (%)	Tempo (min)	T (°C)	Perdita (%)	
1	3,2774	30	600	24,1	30	600	19,6	39,0
2	3,1214	35	600	23,4	30	600	19,8	38,6
3	4,4222	40	600	22,4	30	600	19,4	37,5
4	3,8098	45	600	24,4	30	600	19,1	38,8
5	2,6351	30	600	24,0	35	600	19,8	39,0
6	2,1861	35	600	24,0	35	600	14,5	35,0
7	3,5036	40	600	24,9	35	600	21,7	41,2
8	2,3367	45	600	22,6	35	600	19,1	37,4
9	3,7420	30	600	24,9	40	600	23,0	42,2
10	2,5674	35	600	24,9	40	600	22,3	41,6
11	3,9038	40	600	23,3	40	600	21,0	39,4
12	3,5124	45	600	23,3	40	600	24,7	42,2
13	3,3644	30	600	23,0	45	600	25,0	42,3
14	3,7850	35	600	23,1	45	600	23,4	41,1
15	3,9587	40	600	24,9	45	600	23,8	42,8
16	3,9105	45	600	24,1	45	600	22,2	40,9

Con i dati ottenuti si è poi graficata la perdita di massa % in funzione del tempo di residenza (**Figura 3.15**).

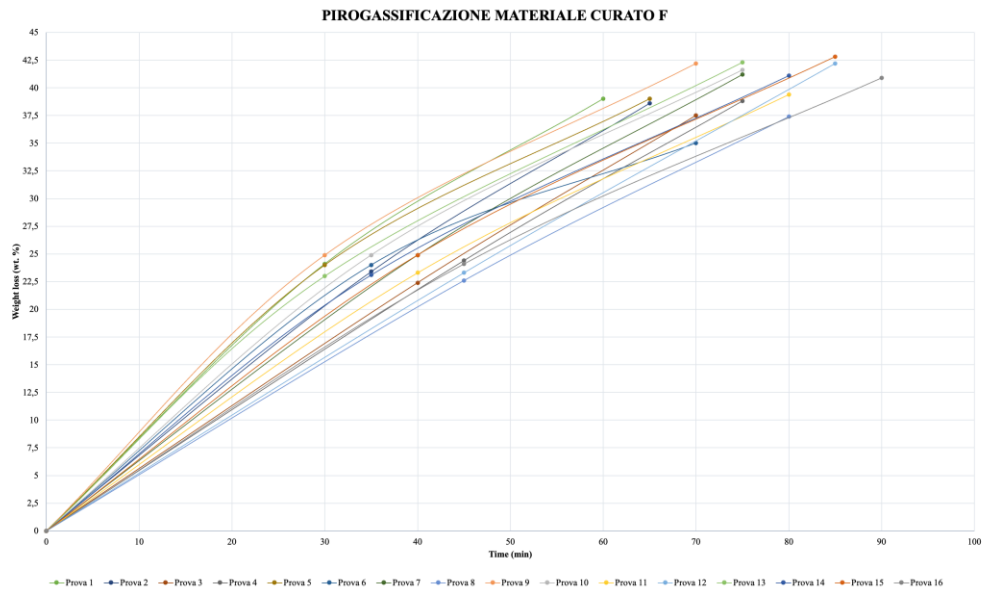


Figura 3.15 Risultati sperimentali dei vari trattamenti di pirogassificazione sul materiale curato F

Come per gli altri casi visti in precedenza, aumentando il tempo di residenza durante la fase di *pirolisi* non si nota un aumento di perdita di massa, indice che 15 minuti siano ottimali per la completa degradazione della matrice epossidica (**Figura 3.16**).



Figura 3.16 Materiale curato F: a sinistra il campione pre-trattamento mentre a destra lo stesso trattato per 30 minuti durante la fase di pirolisi e 35 minuti in gassificazione.

Aumentando invece il tempo di residenza durante la fase di *gassificazione* è possibile notare un incremento della perdita di massa (**Tabella 3.8**).

Tabella 3.8 Perdite di massa medie del materiale curato F al variare dei tempi di residenza

	Tempo (min)	Perdita di massa % media
<i>Pirolisi</i>	30	24,0
	35	23,9
	40	23,9
	45	23,6
<i>Gassificazione</i>	30	19,5
	35	18,8
	40	22,8
	45	23,6

3.4 Analisi SEM per la caratterizzazione morfologica preliminare

I campioni di rCF macroscopicamente e apparentemente migliori ottenuti dalle prove di pirogassificazione a diversi tempi sono stati campionati ed analizzati mediante microscopio elettronico a scansione (SEM) allo scopo di caratterizzarli morfologicamente per verificare l'assenza di char superficiale, l'eventuale degradazione e misurarne i diametri (confrontandole con le relative fibre vergini).

Le fibre sono state preventivamente pulite con un flusso di N₂ e poste sul portacampione. Al fine di poter visualizzare nel modo più preciso possibile la morfologia delle fibre trattate, tutti i campioni selezionati sono stati sottoposti a doratura superficiale mediante l'utilizzo di Au/Pt in alto vuoto in modo tale da aumentare la conducibilità delle fibre stesse, con un conseguente miglioramento della risoluzione dell'immagine.

Campione G

Sono state caratterizzate le seguenti fibre derivanti dalle prove seguenti (**Figura 3.16**):

- Prepreg G: 15 min pirolisi + 40 min gassificazione; 15 min pirolisi + 45 min gassificazione
- Curato G: 40 min pirolisi + 40 min gassificazione; 45 min pirolisi + 45 min gassificazione
- Fibre vergini G

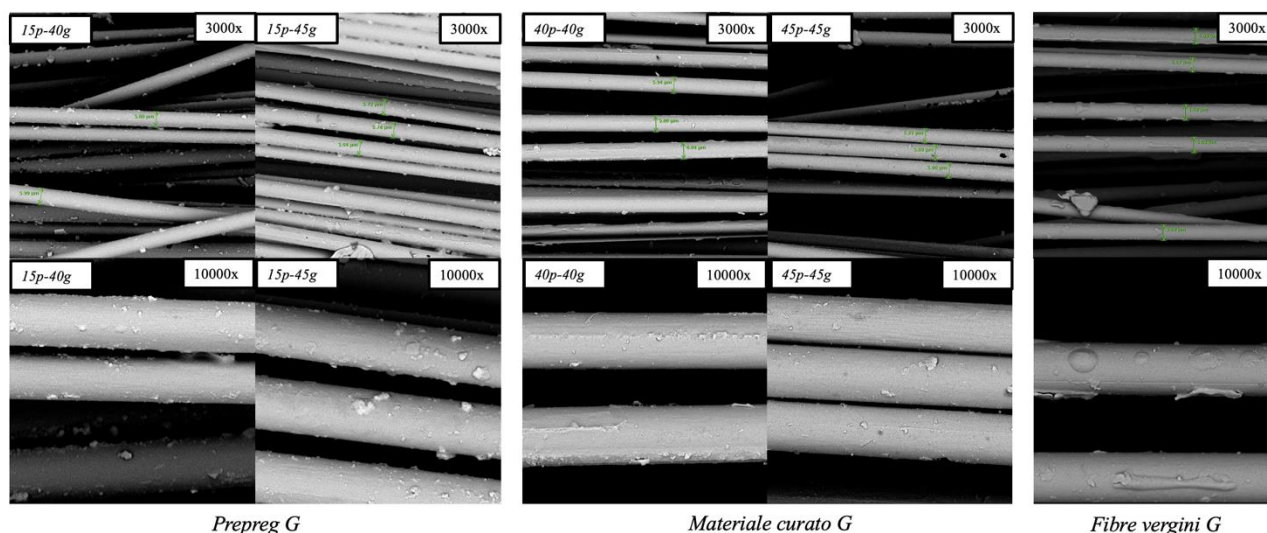


Figura 3.16 Caratterizzazione SEM campione G. Per ogni singola immagine: in alto a sx vi è il trattamento effettuato (1° valore corrispondente al tempo di pirolisi, 2° valore al tempo di gassificazione), in alto a dx ingrandimento

Osservando gli ingrandimenti sia del prepreg che del curato a 10'000x in confronto con le fibre vergini è possibile notare in prima istanza che le fibre presentano una morfologia superficiale *liscia*, Inoltre si notano dei piccoli agglomerati sulla superficie delle fibre, probabilmente riconducibili a delle particelle di polvere che durante la pulizia con N₂ non sono state eliminate. Non si nota la presenza di matrice residua, indice di una completa degradazione durante il trattamento. I diametri, determinati utilizzando le immagini a 3000x riportati in **Tabella 3.9** appaiono simili tra loro e non statisticamente diversi dalle fibre vergini.

Tabella 3.9 Diametri medi determinati dalle immagini SEM del campione G

<i>Materiale</i>	<i>Trattamento (min-min)</i>	<i>Diametro (μm)</i>
<i>Prepreg G</i>	15-40	5,71 ± 0,07
	15-45	5,80 ± 0,28
<i>Curato G</i>	40-40	5,95 ± 0,09
	45-45	5,51 ± 0,23
<i>Fibre vergini G</i>	/	5,59 ± 0,23

Campione F

Sono state caratterizzate le seguenti fibre derivanti dalle prove seguenti (**Figura 3.17**):

- Prepreg F: 15 min pirolisi + 40 min gassificazione; 15 min pirolisi + 45 min gassificazione
- Curato F: 30 min pirolisi + 45 min gassificazione; 45 min pirolisi + 45 min gassificazione
- Fibre vergini F

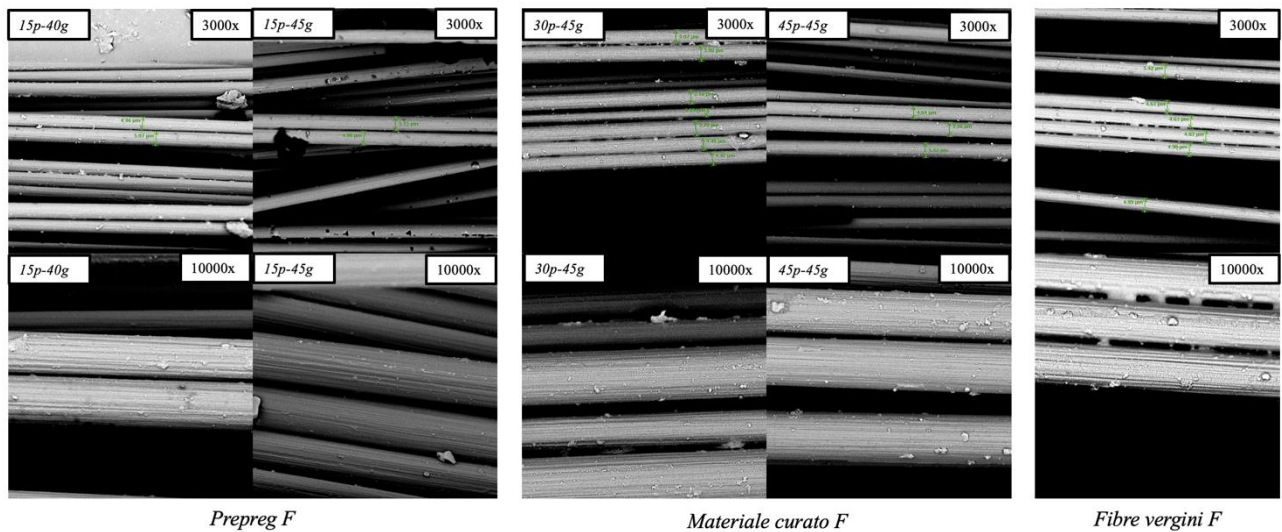


Figura 3.17 Caratterizzazione SEM campione F. Per ogni singola immagine: in alto a sx vi è il trattamento effettuato (1° valore corrispondente al tempo di pirolisi, 2° valore al tempo di gassificazione), in alto a dx ingrandimento

Osservando gli ingrandimenti sia del prepreg che del curato a 10'000x in confronto con le fibre vergini è possibile notare la prima differenza significativa con il campione precedente: le fibre presentano in questo caso una morfologia superficiale di tipo *rugoso* e un diametro medio inferiore. Si notano dei piccoli agglomerati sulla superficie delle fibre, probabilmente riconducibili a delle particelle di polvere che durante la pulizia con N₂ non sono state eliminate. Non si nota la presenza di matrice residua, indice di una completa degradazione durante il trattamento. . I diametri, determinati utilizzando le immagini a 3000x riportati in **Tabella 3.10** appaiono simili tra loro e non statisticamente diversi dalle fibre vergini.

Tabella 3.10 Diametri medi determinati dalle immagini SEM del campione F

<i>Materiale</i>	<i>Trattamento (min-min)</i>	<i>Diametro (μm)</i>
<i>Prepreg F</i>	15-40	$4,47 \pm 0,43$
	15-45	$5,07 \pm 0,12$
<i>Curato F</i>	30-45	$5,20 \pm 0,52$
	45-45	$5,10 \pm 0,41$
<i>Fibre vergini F</i>	/	$4,87 \pm 0,31$

3.5 Prove preliminari 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 pirogassificazione sulle proprietà meccaniche delle fibre di riciclo rispetto alle vergini. A tal scopo, sono state testate al dinamometro circa 10-15 fibre singole per prova di pirogassificazione e circa 30 fibre vergini, 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 saranno poi i parametri più importanti per le nuove applicazioni delle fibre di carbonio di riciclo.

A causa delle ridotte dimensioni delle fibre in esame (diametro variabile tra 5-6 μm), è stato necessario fissarle singolarmente su cornici di carta di apposite dimensioni (**Figura 3.18**).

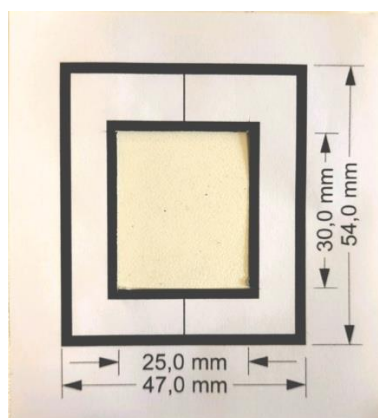


Figura 3.18 Supporto in carta per le prove di trazione su singola fibra

In questo modo si ha una migliore maneggiabilità dei campioni (evitando così di rompere la fibra prima della prova) con facilitato aggraffaggio delle stesse nella macchina di trazione. Al fine di non inficiare sui 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.

Lo strumento acquisisce due segnali principali:

- La forza (N) che il provino oppone alla trazione (tramite la cella di carico di 10N)
- Lo spostamento della traversa (mm)

La velocità di quest'ultima è stata regolata a 1 mm/min mentre 30 mm di fibra è la lunghezza scelta del tratto utile. Durante le prove si sono registrate le curve sforzo/spostamento con una frequenza di acquisizione di 50 punti al secondo. Queste curve generalmente vengono poi normalizzate sulla sezione della fibra e sulla lunghezza del tratto utile mediante opportuni calcoli al fine di ottenere le curve sforzo/deformazione, di maggiore rilevanza poiché indipendenti dalla sezione del provino.

Considerando che i diametri misurati sono simili (nella serie dei campioni G e F) i risultati sono presentati come curve *forza (N) – deformazione (adimensionale)* e per ora non normalizzati per le sezioni e quindi non sono in GPa.

Campione G

Considerando le analisi SEM si è focalizzata l'attenzione sulle prove ritenute più interessanti, Le proprietà meccaniche delle singole fibre sono riportate di seguito: il modulo elastico (**Figura 3.19**), lo sforzo a rottura (**Figura 3.20**) e l'allungamento % a rottura (**Figura 3.21**).

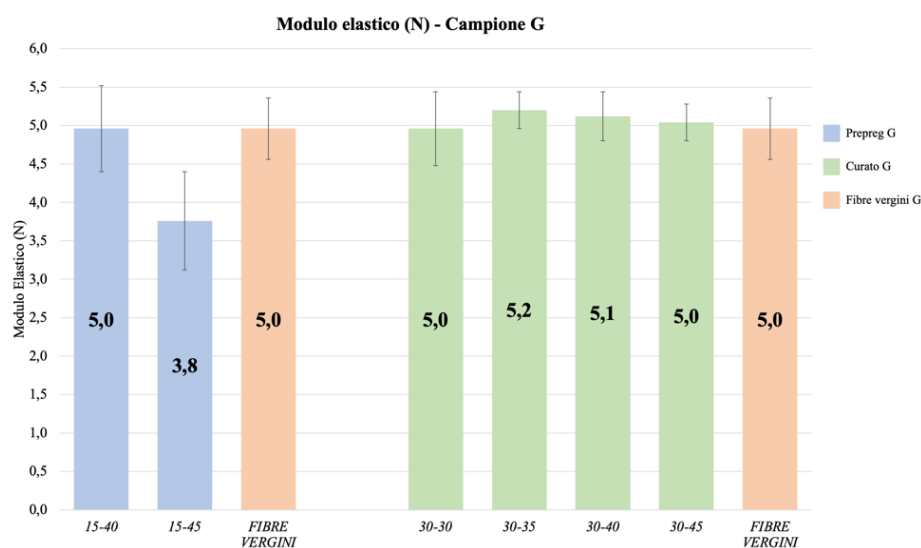


Figura 3.19 Modulo elastico (N) del prepreg G e del materiale curato G in confronto con le fibre vergini G

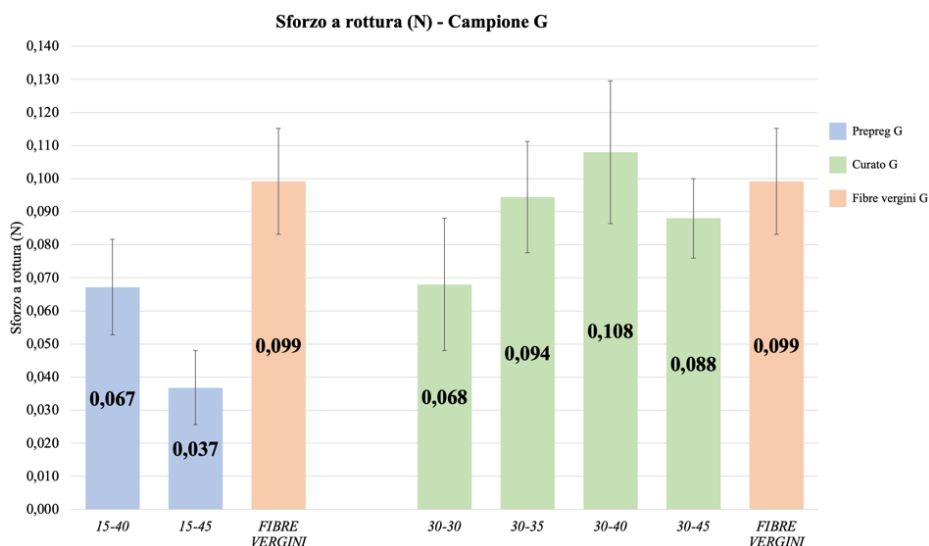


Figura 3.20 Sforzo a rottura (N) del prepreg G e del materiale curato G in confronto con le fibre vergini G

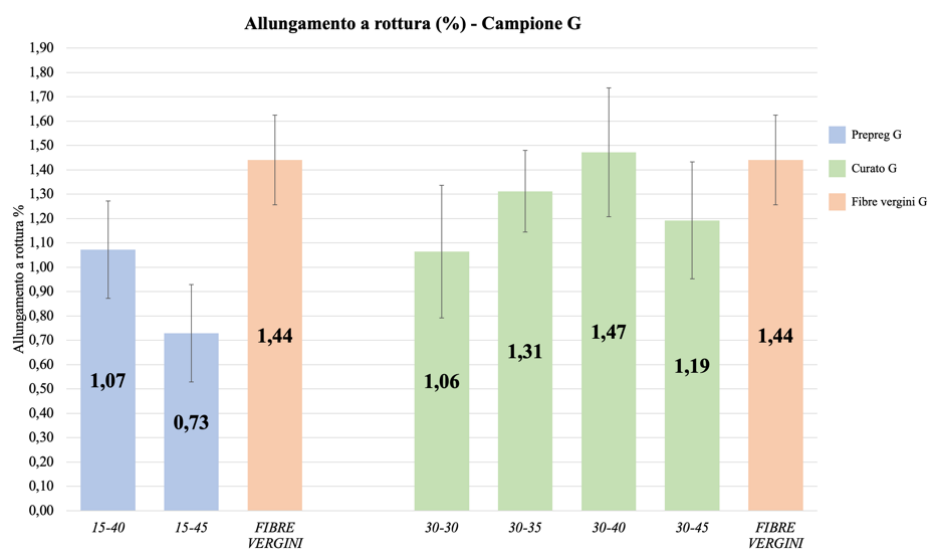


Figura 3.21 Allungamento a rottura (%) del prepreg G e del materiale curato G in confronto con le fibre vergini G

Nel caso del *prepreg G*, il modulo delle fibre pirogassificate 15-40 è confrontabile con quello delle fibre vergini di partenza mentre decrementa aumentando il tempo di gassificazione (fibre 15-45).

Lo sforzo massimo e l'allungamento a rottura delle fibre appaiono invece molto più basse rispetto alle fibre vergini.

Per quanto riguarda il materiale *curato G*, il modulo elastico di tutti i trattamenti scelti è dell'ordine di grandezza delle fibre vergini. Per lo sforzo e per l'allungamento a rottura è possibile notare un incremento passando dal trattamento 30-30 al 30-40 che può essere

riconducibile ad una progressiva degradazione del char ancora presente sulle fibre e quindi con un aumento delle proprietà meccaniche.

Campione F

Considerando le analisi SEM si è focalizzata l'attenzione sulle prove ritenute più interessanti, Le proprietà meccaniche delle singole fibre sono riportate di seguito: il modulo elastico (**Figura 3.22**), lo sforzo a rottura (**Figura 3.23**) e l'allungamento a rottura % (**Figura 3.24**).

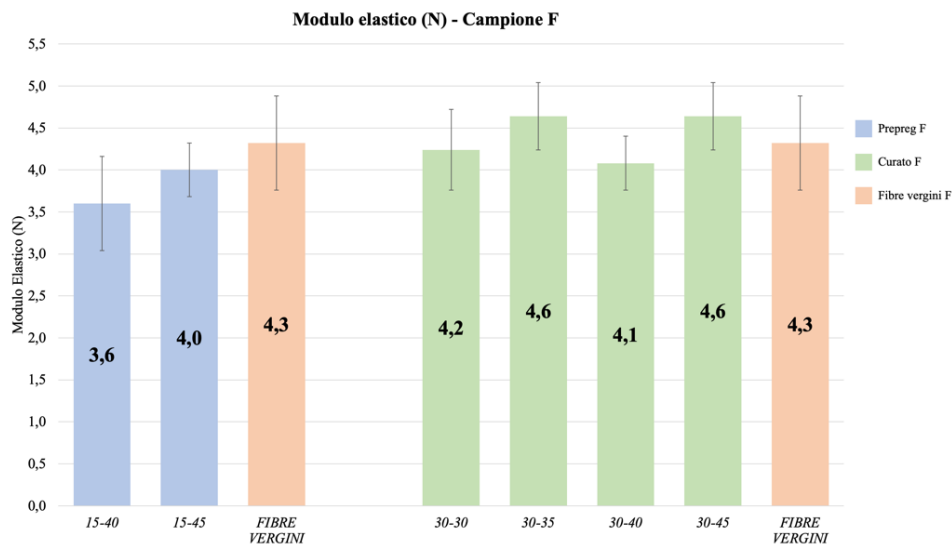


Figura 3.22 Modulo elastico (N) del prepreg F e del materiale curato F in confronto con le fibre vergini F

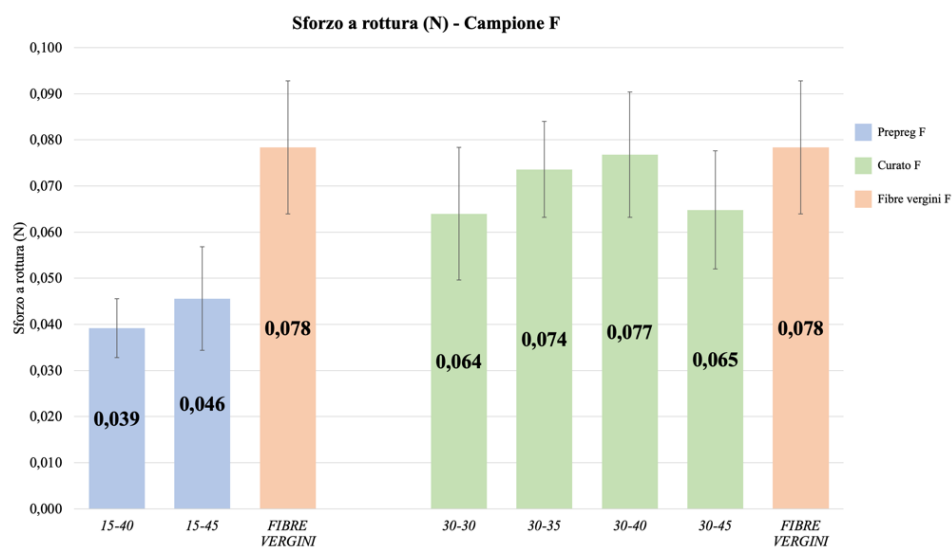


Figura 3.23 Sforzo a rottura (N) del prepreg F e del materiale curato F in confronto con le fibre vergini F

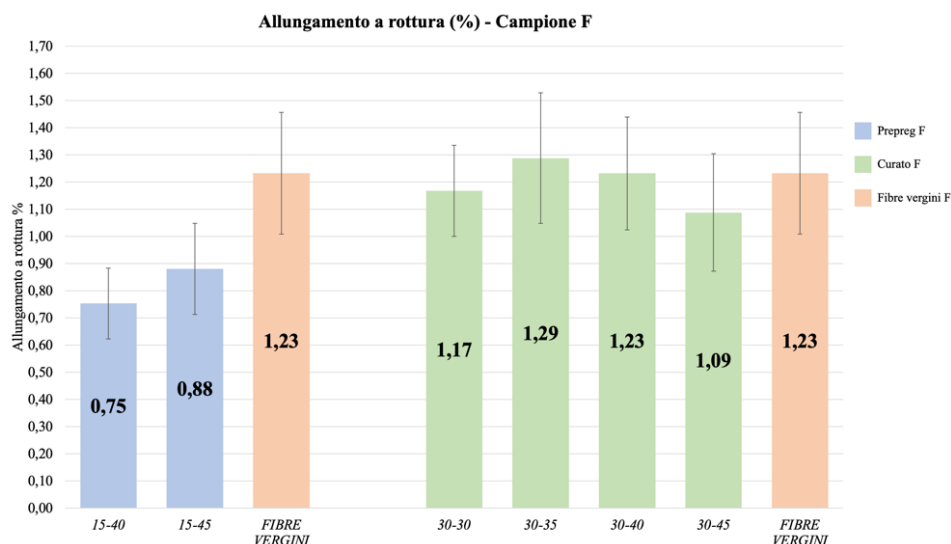


Figura 3.24 Allungamento a rottura (%) del prepreg *F* e del materiale curato *F* in confronto con le fibre vergini *F*

Le fibre di prepreg *F* presentano, anche al variare del trattamento, modulo elastico simile alle fibre vergini. Al contrario, presentano sforzo e allungamento a rottura inferiori a quelle vergini, probabilmente questo comportamento è dovuto ai tempi di permanenza adottati che restituiscono delle fibre parzialmente degradate.

Per quanto riguarda il materiale *curato F*, le tre proprietà meccaniche dei quattro trattamenti scelti sono confrontabili con le fibre vergini di partenza.

3.6 Ottimizzazione della pirogassificazione

I risultati preliminari hanno mostrato che il tempo di residenza di 15 minuti durante la fase di pirolisi per entrambi i prepreg sia eccessivo (a conferma di tale ipotesi, durante il trattamento in muffola si nota la produzione di fumo soltanto per i primi 5 minuti). Al fine di ottimizzare il processo sono stati effettuati ulteriori test ai seguenti tempi di pirolisi (prima cifra in minuti) e gassificazione (seconda cifra in minuti):

- 5-15
- 5-25
- 5-30
- 5-35
- 5-40
- 10-40

Per quanto riguarda entrambi i curati, che mostrano proprietà meccaniche delle fibre riciclate concordi con le fibre vergini, si è investigato l'aumento del tempo di residenza durante la fase di gassificazione per verificare l'effettiva perdita delle proprietà meccaniche dovuta alla degradazione della fibra, effettuando i trattamenti sottostanti:

- 30-50
- 30-60

Campione G

1) Prepreg G (Tabella 3.11)

Tabella 3.11 Risultati sperimentali dei vari trattamenti di pirogassificazione sul prepreg G

Prove	Massa	<i>Pirolisi</i>			<i>Gassificazione</i>			Perdita Totale
		Tempo (min)	T (°C)	Perdita (%)	Tempo (min)	T (°C)	Perdita (%)	
1	0,9850	5	600	28,7	15	600	6,4	33,3
2	0,8914	5	600	28,6	25	600	8,6	34,7
3	1,5516	5	600	27,9	30	600	10,3	35,3
4	1,3666	5	600	27,9	35	600	10,6	35,5
5	1,4744	5	600	27,8	40	600	11,2	35,9
6	1,4014	10	600	28,8	40	600	10,8	36,5

Il campione trattato per 5 min in pirolisi e 15 min in gassificazione (Prova 1) risulta non idoneo in quanto è presente ancora una quantità non trascurabile di matrice non degradata che rende le CF ancora unite tra loro. I campioni restanti (Prove 2-8) invece appaiono macroscopicamente privi di matrice (**Figura 3.25**) e quindi potenzialmente idonei per un riutilizzo.



Figura 3.25 Prepreg G: a sinistra il campione pre-trattamento mentre a destra lo stesso trattato per 5 minuti durante la fase di pirolisi e 25 minuti in gassificazione.

2) Materiale curato G (Tabella 3.12)

Tabella 3.12 Risultati sperimentali dei vari trattamenti di pirogassificazione sul materiale curato G

Prove	Massa	<i>Pirolisi</i>			<i>Gassificazione</i>			Perdita Totale
		Tempo (min)	T (°C)	Perdita (%)	Tempo (min)	T (°C)	Perdita (%)	
1	19,4444	30	600	29,0	50	600	17,0	41,1
2	16,7833	30	600	29,4	60	600	16,6	41,1

Entrambi i campioni alla fine del trattamento risultano privi di matrice residua, anche se le perdite di massa nell'ordine del 41% indicano che oltre alla matrice si è degradata anche parte delle CF.

Campione F

1) Prepreg F (Tabella 3.13)

Tabella 3.13 Risultati sperimentali dei vari trattamenti di pirogassificazione sul prepreg F

Prove	Massa	<i>Pirolisi</i>			<i>Gassificazione</i>			Perdita Totale
		Tempo (min)	T (°C)	Perdita (%)	Tempo (min)	T (°C)	Perdita (%)	
1	1,4270	5	600	23,4	15	600	8,3	29,8
2	2,0074	5	600	22,2	20	600	12,5	31,9
3	1,2690	5	600	25,1	25	600	12,1	34,2
4	1,5050	5	600	23,8	30	600	13,7	34,2
5	1,2901	5	600	23,7	35	600	14,9	35,1
6	1,0699	5	600	23,5	40	600	14,5	34,6
7	1,1149	10	600	24,0	40	600	13,6	34,3

Il campione trattato per 5 min in pirolisi e 15 min in gassificazione (Prova 1) risulta non idoneo in quanto è presente ancora una quantità non trascurabile di matrice non degradata che rende le CF ancora unite tra loro. I campioni restanti (Prove 2-8) invece appaiono macroscopicamente privi di matrice (**Figura 3.26**) e quindi potenzialmente idonei per un riutilizzo.



Figura 3.26 Prepreg F: a sinistra il campione pre-trattamento mentre a destra lo stesso trattato per 5 minuti durante la fase di pirolisi e 30 minuti in gassificazione.

2) Materiale curato F (Tabella 3.14)

Tabella 3.14 Risultati sperimentali dei vari trattamenti di pirogassificazione sul materiale curato F

Prove	Massa	<i>Pirolisi</i>			<i>Gassificazione</i>			Perdita Totale
		Tempo (min)	T (°C)	Perdita (%)	Tempo (min)	T (°C)	Perdita (%)	
1	16,7728	30	600	22,3	50	600	13,7	32,9
2	15,6597	30	600	22,4	60	600	14,0	33,3

Le perdite di peso relative alle due prove sono in questo caso in accordo con i valori ottenuti trattando il medesimo campione con tempi di permanenza inferiori.

3.7 Prove di trazione su singola fibra ottimizzata

I campioni sono stati sottoposti a prova di trazione su singola fibra (15 fibre per campione) in modo tale da ricavare le proprietà meccaniche delle fibre riciclate, confrontandole sia con le fibre vergini di partenza sia con le prove effettuate in precedenza aventi un tempo di permanenza complessivo maggiore.

Campione G

Le proprietà meccaniche delle singole fibre sono riportate di seguito: il modulo elastico medio (**Figura 3.25**), lo sforzo a rottura medio (**Figura 3.26**) e l'allungamento a rottura medio (**Figura 3.27**).

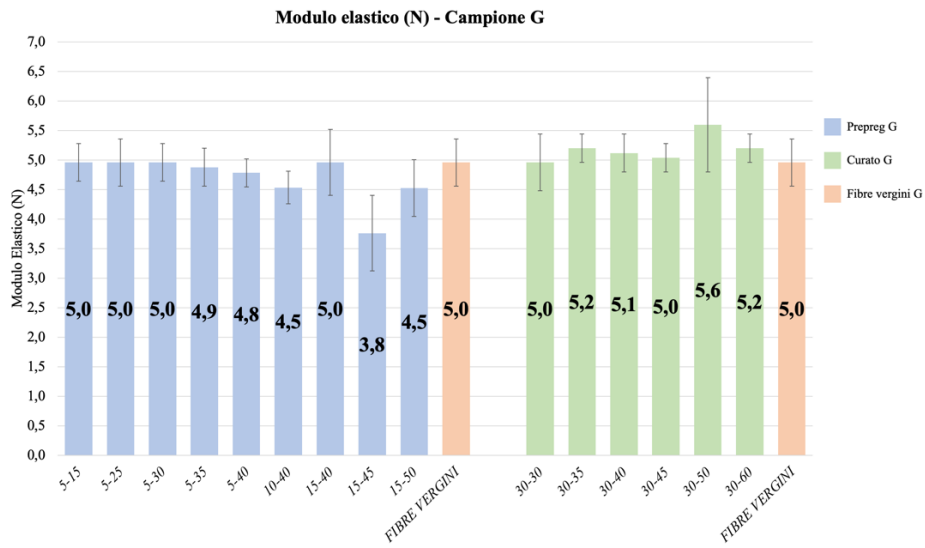


Figura 3.25 Modulo elastico (N) del prepreg G e del materiale curato G in confronto con le fibre vergini G

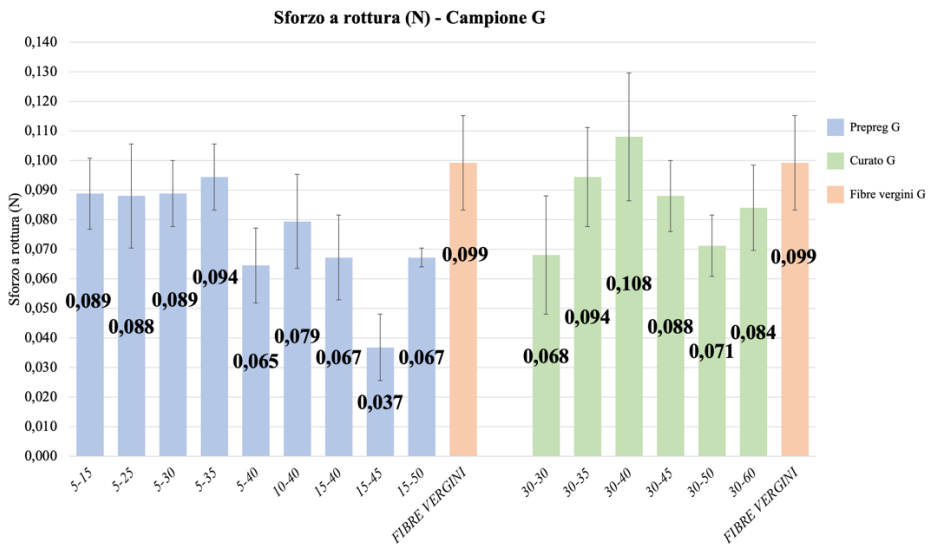


Figura 3.26 Sforzo a rottura (N) del prepreg G e del materiale curato G in confronto con le fibre vergini G

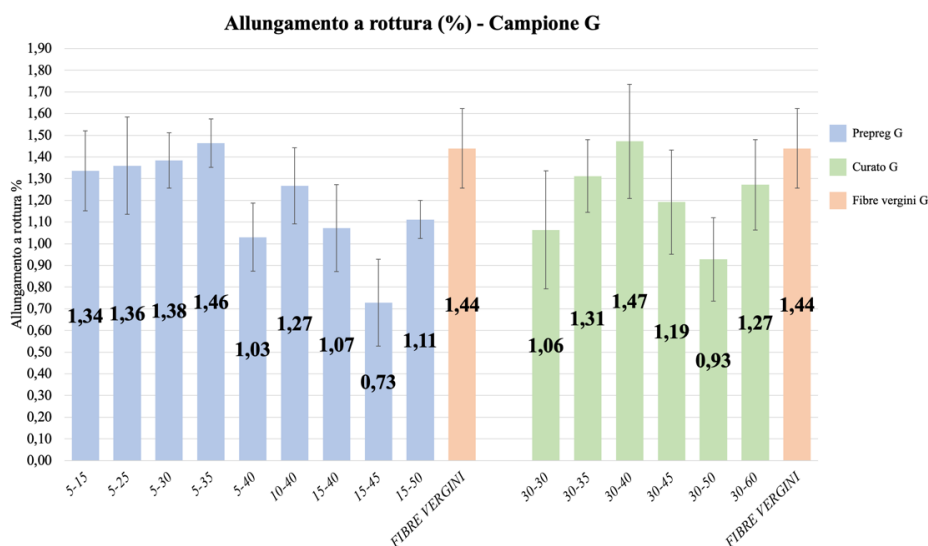


Figura 3.27 Allungamento a rottura (%) del prepreg *G* e del materiale curato *G* in confronto con le fibre vergini *G*

Per quanto riguarda il *prepreg G*, il modulo di tutte le fibre pirogassificate è confrontabile con le fibre vergini fatta eccezione del trattamento 15-45, probabilmente dovuto ad un errore operativo.

Focalizzando l'attenzione sia sullo sforzo massimo sia sull'allungamento a rottura è possibile notare che i trattamenti che restituiscono le fibre aventi le migliori proprietà in confronto alle vergini sono **5-25** e **5-35** (come accennato in precedenza il trattamento 5-15 non viene considerato in quanto non degrada completamente tutta la matrice, anche se le proprietà meccaniche sono confrontabili con le fibre vergini).

Per quanto riguarda il materiale *curato G*, anche in questo caso il modulo elastico di tutti i trattamenti effettuati è dell'ordine di grandezza delle fibre vergini. Per lo sforzo e per l'allungamento a rottura i trattamenti che forniscono le rCF con le proprietà meccaniche migliori sono il **30-35** e **30-40** (il trattamento 30-30 non viene preso in considerazione in quanto è presente della matrice residua nelle fibre pirogassificate).

Campione F

Le proprietà meccaniche delle singole fibre sono riportate di seguito: il modulo elastico medio (**Figura 3.28**), lo sforzo a rottura medio (**Figura 3.29**) e l'allungamento a rottura medio (**Figura 3.30**).

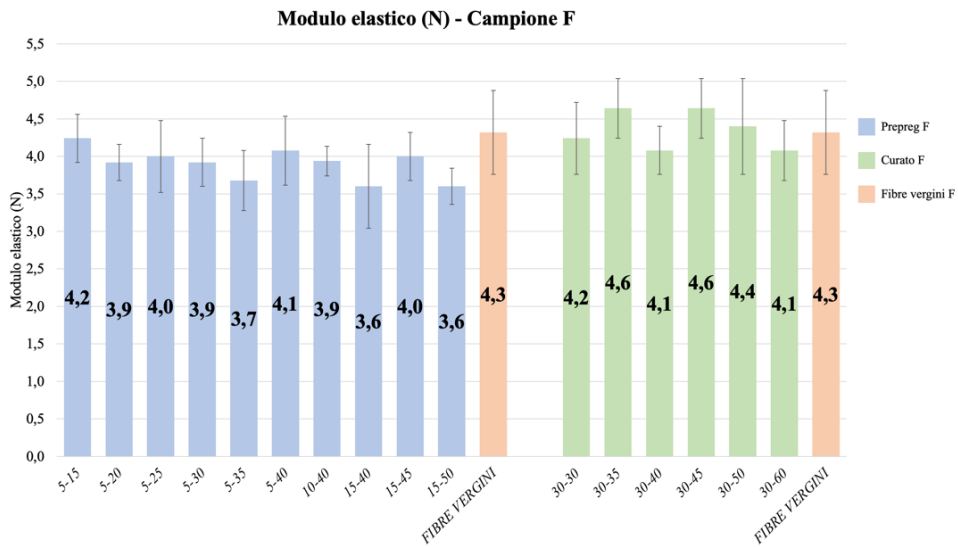


Figura 3.28 Modulo elastico (N) del prepreg F e del materiale curato F in confronto con le fibre vergini F

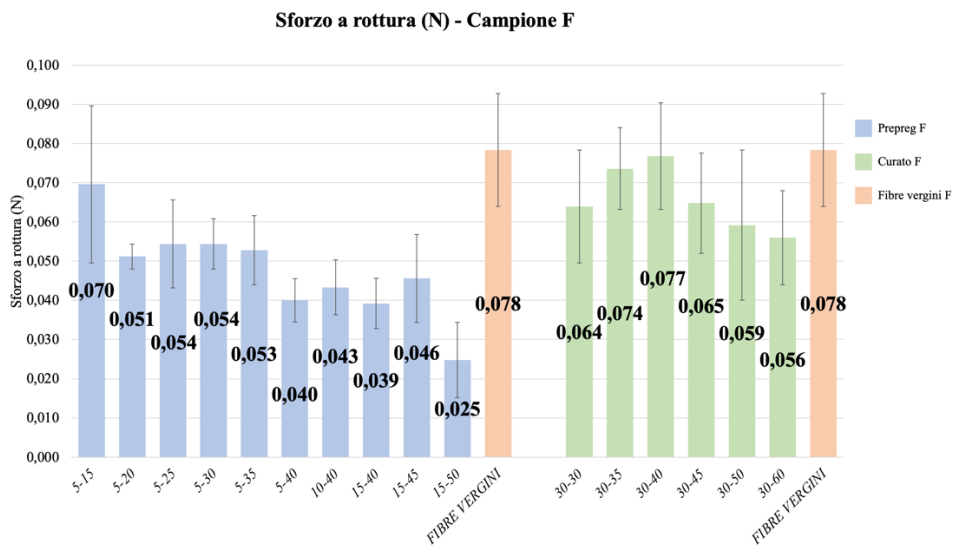


Figura 3.29 Sforzo a rottura (N) del prepreg F e del materiale curato F in confronto con le fibre vergini F

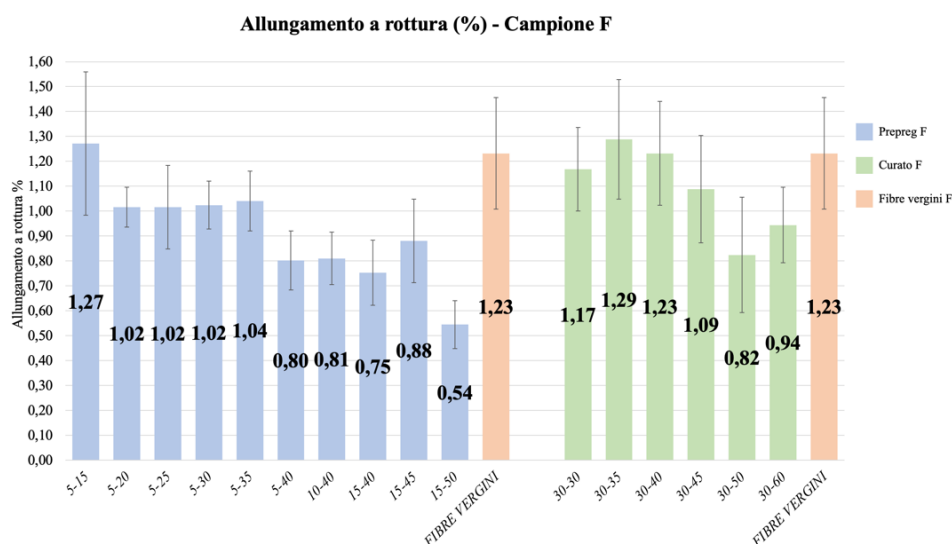


Figura 3.30 Allungamento a rottura (%) del prepreg *F* e del materiale curato *F* in confronto con le fibre vergini *F*

Per quanto riguarda il *prepreg F*, il modulo di tutte le fibre pirogassificate è confrontabile con le fibre vergini.

Focalizzando l'attenzione sia sullo sforzo massimo sia sull'allungamento a rottura è possibile notare che i trattamenti che restituiscono rCF aventi le migliori proprietà in confronto alle vergini sono **5-25**, **5-30** e **5-35** (anche in questo caso i trattamenti 5-15 e 5-20 non vengono considerati in quanto entrambi non degradano completamente tutta la matrice, anche se le proprietà meccaniche sono confrontabili con le fibre vergini).

Per quanto riguarda il materiale *curato F*, il modulo elastico di tutti i trattamenti effettuati è dell'ordine delle fibre vergini. i trattamenti che forniscono le fibre con le proprietà meccaniche migliori (sforzo e allungamento a rottura) sono il **30-35** e **30-40** (il trattamento 30-30 non si considera in quanto è presente della matrice residua nelle fibre pirogassificate).

3.8 Analisi SEM per la caratterizzazione statistica dei diametri delle fibre ottimizzate

Una volta determinati i trattamenti migliori, le fibre ottenute sono state analizzate mediante SEM allo scopo di osservarne la morfologia superficiale e misurarne i diametri. Al fine di avere un set completo per un'analisi statistica, sono stati usati circa venti diametri sia per le fibre vergini di partenza sia per ogni singolo trattamento.

Campione G

Dal confronto con le fibre vergini G è possibile osservare che le fibre trattate (sia prepreg G sia curato G) hanno un diametro medio confrontabile, indice di una completa degradazione della matrice senza degradazione delle fibre (**Figura 3.31**).

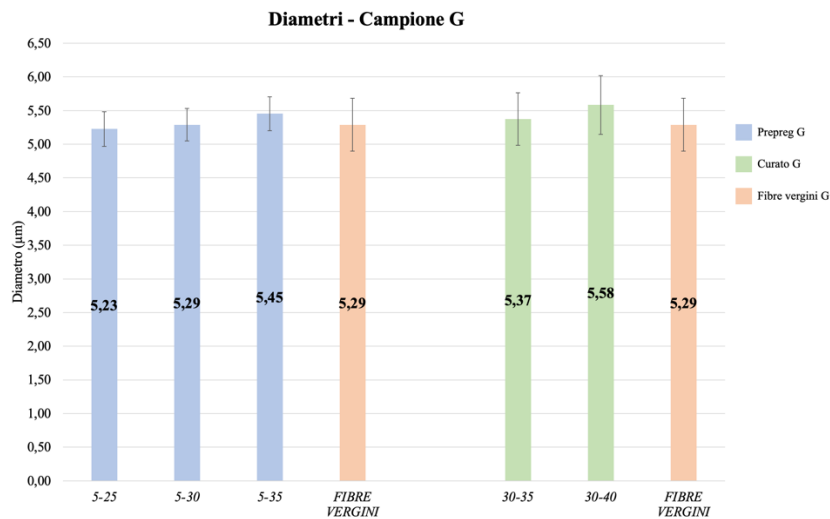


Figura 3.31 Diametri medi estrapolati dalle immagini SEM del campione G

Campione F

Anche in questo caso dal confronto con le fibre vergini F è possibile osservare che le fibre trattate (sia prepreg F sia curato F) hanno un diametro medio confrontabile, indice di una completa degradazione della matrice senza degradazione delle fibre (**Figura 3.32**).

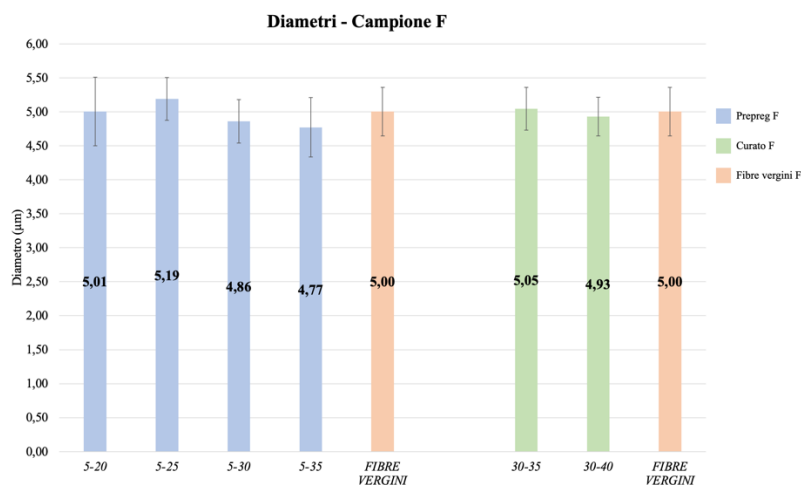


Figura 3.32 Diametri medi estrapolati dalle immagini SEM del campione F

3.9 Mappatura SEM-EDX sulle fibre ottimizzate

Grazie al rivelatore EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry), associato al SEM, è stato possibile confrontare la distribuzione superficiale di ossigeno e carbonio e quindi la qualità delle fibre riciclate con le vergini di partenza. Infatti, trattamenti di gassificazione troppo lunghi o a temperature troppo elevate potrebbero portare ad un'elevata ossidazione superficiale delle fibre (con la formazione di gruppi carbonilici/acidi), con conseguente perdita di proprietà meccaniche delle stesse.

In generale le fibre vergini, in quanto non trattate, presentano una quantità di ossigeno relativamente bassa (nell'ordine del 2%) anche se spesso vengono rivestite superficialmente con delle sostanze che promuovono l'adesione fibra-matrice (sizing) e che quindi, se non rimosse completamente, possono portare a degli errori durante il confronto.

Queste analisi sono state effettuate sulle fibre tal quali senza doratura superficiale.

Campione G

I risultati sono riportati nelle **Tabella 3.15** e **Figura 3.33**.

Tabella 3.15 Risultati sperimentali della mappatura EDX del prepreg G e del materiale curato G in confronto con le fibre vergini G

	Trattamento	% C (massa)	% O (massa)	% C (atomico)	% O (atomico)	O/C (massa)	O/C (atomico)
Prepreg	5-25	97,61±1,54	2,39±1,54	98,19±1,18	1,81±1,18	0,025±0,016	0,019±0,012
	5-30	95,61±0,54	4,39±0,54	96,67±0,41	3,34±0,41	0,046±0,006	0,035±0,004
	5-35	97,81±1,08	2,20±1,08	98,34±0,83	1,66±0,83	0,023±0,011	0,017±0,009
Curato	30-35	96,97±0,91	3,03±0,91	97,70±0,69	2,30±0,69	0,031±0,010	0,024±0,007
	30-40	96,97±0,99	3,03±0,99	97,71±0,76	2,29±0,76	0,031±0,010	0,023±0,008
Fibre vergini	/	96,03±1,01	3,97±1,01	96,98±0,78	3,02±0,78	0,037±0,007	0,028±0,005

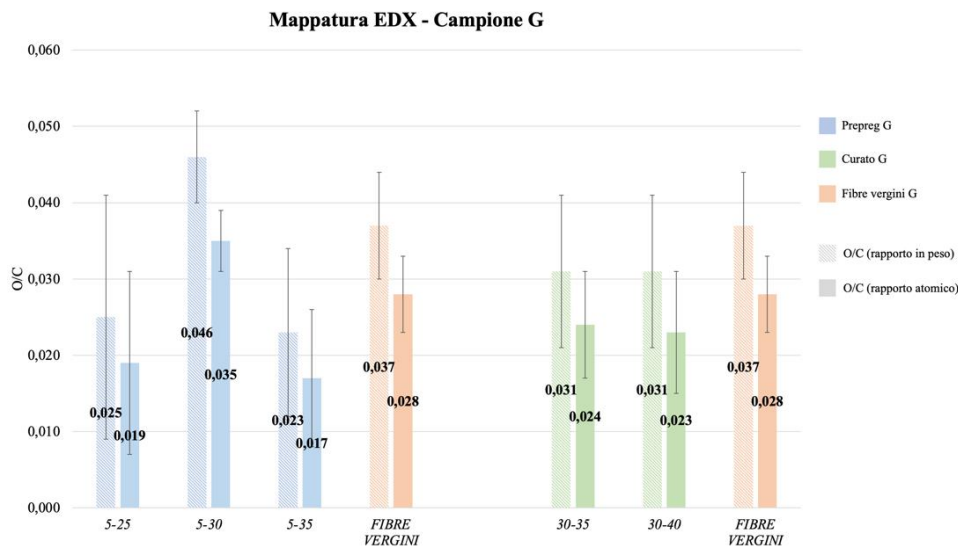


Figura 3.33 Mappatura EDX del prepreg G e del materiale curato G in confronto con le fibre vergini G

Le fibre *vergini G* tal quali, presentano percentuali di ossigeno decisamente non trascurabili (circa 8%), indice della presenza di sizing sulle fibre. Successivamente a molteplici lavaggi in CH_2Cl_2 (la presenza del sizing è stata confermata anche dall'intorbidimento della soluzione una volta a contatto con le fibre), si è ripetuta l'analisi ottenendo una percentuale di ossigeno nell'ordine del 4%, che è ancora troppo alto rispetto alle fibre grafittiche (indice di un trattamento di sizing difficilmente rimovibile) ma confrontabile con le fibre trattate.

Per quanto riguarda il *prepreg G*, i trattamenti che permettono di ottenere le fibre con la minore percentuale di ossigeno sono il **5-25** e **5-35**. Il processo 5-30 invece restituisce fibre con una percentuale di ossigeno confrontabile alle fibre vergini.

Per quanto riguarda il *materiale curato G*, i due trattamenti (**30-35**, **30-40**) sono in accordo tra loro e presentano un contenuto di ossigeno del 3% simile alle fibre vergini.

Campione F

I risultati sono riportati in **Tabella 3.16**; **Figura 3.34**.

Tabella 3.16 Risultati sperimentali della mappatura EDX del prepreg F e del materiale curato F in confronto con le fibre vergini F

Trattamento	% C	% O	% C	% O	O/C	O/C	
	(massa)	(massa)	(atomico)	(atomico)	(massa)	(atomico)	
Prepreg	5-20	95,09±1,95	4,91±1,95	96,26±1,50	3,74±1,50	0,052±0,021	0,039±0,016
	5-25	97,46±0,10	2,55±0,10	98,08±0,07	1,92±0,07	0,026±0,001	0,020±0,001
	5-30	94,86±0,62	5,15±0,62	96,09±0,48	3,91±0,48	0,054±0,007	0,041±0,005
	5-35	94,59±2,91	5,41±2,91	95,87±2,24	4,13±2,24	0,058±0,032	0,043±0,024
Curato	30-35	96,98±1,88	3,02±1,88	97,71±1,44	2,29±1,44	0,031±0,020	0,024±0,015
	30-40	96,07±1,45	3,93±1,45	97,02±1,10	2,98±1,10	0,041±0,016	0,031±0,012
	30-50	95,11±0,36	4,89±0,36	96,28±0,28	3,72±0,28	0,051±0,004	0,039±0,003
Fibre vergini	/	97,97±0,21	2,03±0,21	98,47±0,16	1,53±0,16	0,021±0,002	0,016±0,002

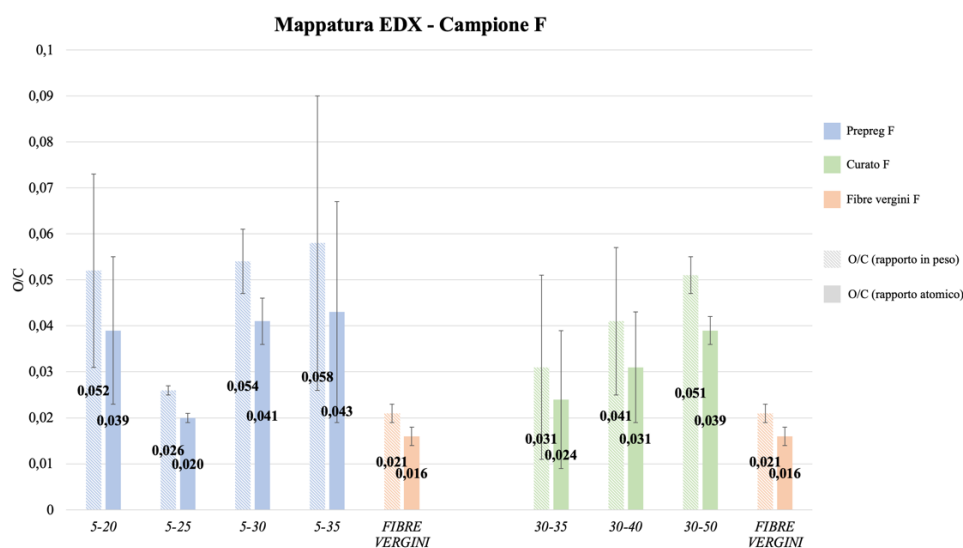


Figura 3.34 Mappatura EDX del prepreg F e del materiale curato F in confronto con le fibre vergini F

Le fibre *vergini F* presentano percentuali di ossigeno nell'ordine del 2%.

Per quanto riguarda il *prepreg F*, il trattamento che permette di ottenere le fibre con la minore percentuale di ossigeno è il **5-25**. Gli altri processi (5-20, 5-30 e 5-35) portano a una percentuale

di ossigeno superiore (circa 5%), indice della formazione di gruppi funzionali carbonilici/carbossilici dovuti a un'eccessiva degradazione.

Per quanto riguarda il *materiale curato F*, il trattamento che permette di ottenere le fibre con il rapporto O/C più basso è il **30-35**, mentre passando dal 30-40 al 30-50 si nota un incremento della %O probabilmente dovuto ad un eccessivo tempo di permanenza durante la fase di gassificazione che ossida le fibre grafittiche.

3.10 Normalizzazione delle proprietà meccaniche delle fibre riciclate rispetto al diametro

Effettuate sia le analisi statistiche sui diametri (al fine di minimizzare l'errore) sia le mappature EDX (per controllare se i trattamenti scelti non degradassero le fibre) è stato possibile ricalcolare le proprietà meccaniche ottenute con le prove di trazione su singola fibra normalizzando la forza [N] sulla superficie delle stesse [m²].

Infatti le curve *sforzo[GPa]/deformazione[adimensionale]* sono di maggiore rilevanza industriale rispetto alle stesse espresse come *forza[N]/deformazione[adimensionale]* poiché indipendenti dalle dimensioni del provino e quindi meglio confrontabili con le rispettive fibre vergini.

Di seguito si riportano i valori ottenuti e conclusivi dell'intera sperimentazione.

Campione G

Le proprietà meccaniche delle fibre riciclate del campione G sono riassunte in **Tabella 3.17** e visualizzate in **Figura 3.35**.

Tabella 3.17 Proprietà meccaniche del prepreg G e del materiale curato G in confronto con le fibre vergini G

	<i>Trattamento</i>	Modulo (GPa)	<i>Dev. STD (GPa)</i>	Sforzo a rottura (GPa)	<i>Dev. STD (GPa)</i>
Prepreg	5-25	231	41	4,1	1,2
	5-30	227	35	4,0	0,9
	5-35	209	33	4,0	0,9
Materiale curato	30-35	229	44	4,2	1,3
	30-40	209	46	4,4	1,6
Fibre vergini	/	226	52	4,5	1,4

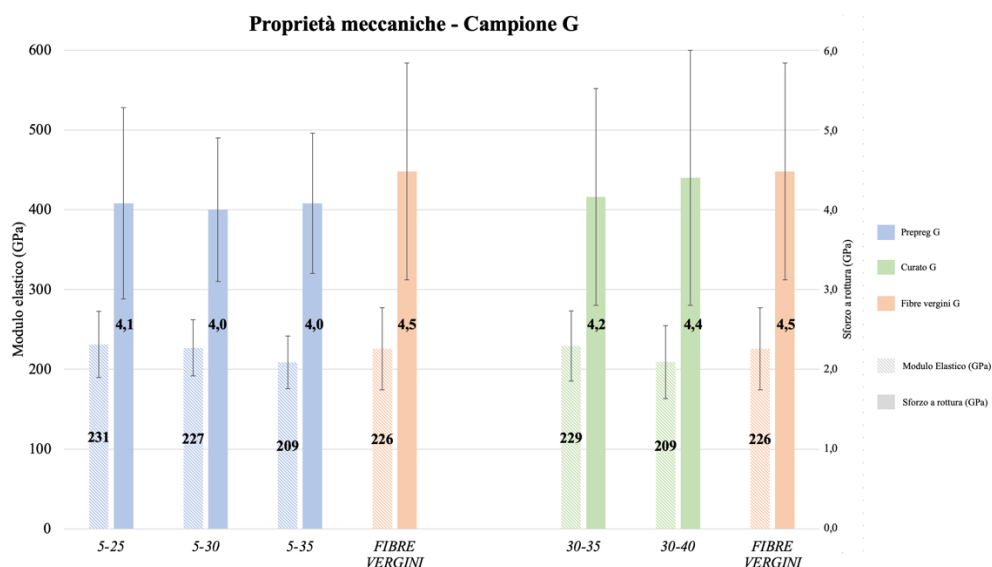


Figura 3.35 Proprietà meccaniche del prepreg G e del materiale curato G in confronto con le fibre vergini G

Per il *prepreg G*, tutti i trattamenti ottimizzati permettono di ottenere rCF aventi sia un modulo elastico sia uno sforzo a rottura confrontabile con le fibre vergini.

In conclusione, il trattamento termico che permette di ottenere le rCF prive di matrice (**Figura 3.36**) e con le proprietà meccaniche migliori è il **5-25** (**Tabella 3.18**).

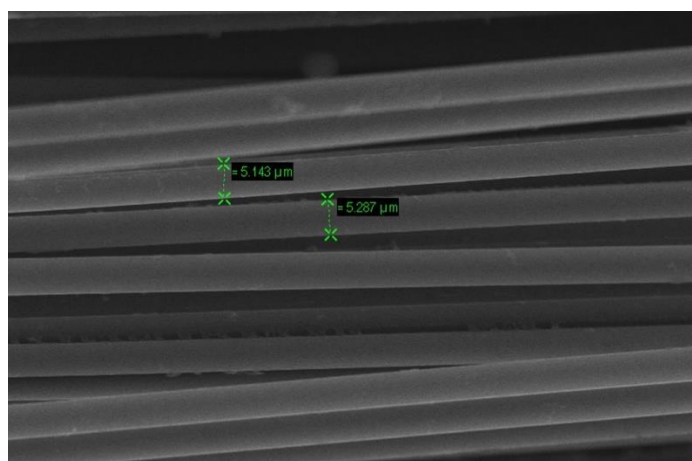


Figura 3.36 Ingrandimento 3000x ricavato tramite l'utilizzo del SEM delle fibre riciclate di prepreg G trattate per 5 min in fase di pirolisi e 25 min in fase di gassificazione.

Per quanto riguarda il *materiale curato G*, sono stati trovati due trattamenti che portano a risultati ottimali rispetto alle fibre vergini di partenza e confrontabili fra loro. In ottica di riciclo in un impianto industriale, il trattamento migliore è quello che permette di ottenere le fibre prive di matrice residua (**Figura 3.37**) e con le proprietà meccaniche migliori con il minor tempo di

permanenza, cioè il **30-35** (**Tabella 3.18**, dove il valore superiore a 100% è dovuto all'elevata deviazione standard).

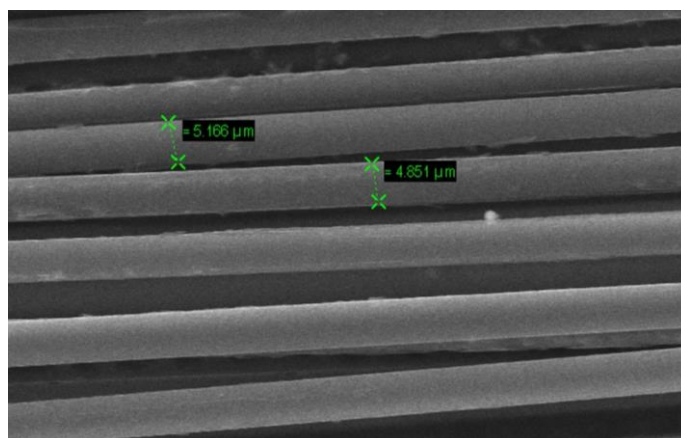


Figura 3.37 Ingrandimento 3000x ricavato tramite l'utilizzo del SEM delle fibre riciclate di materiale curato G trattato per 30 min in fase di pirolisi e 35 min in fase di gassificazione.

Tabella 3.18 Mantenimento delle proprietà meccaniche delle rCF dopo l'ottimizzazione del processo e le fibre vergini di partenza

	Trattamenti	Modulo elastico [GPa]	Sforzo a rottura [GPa]	Allungamento a rottura [%]	Diametro [μm]
Fibre vergini		226	4,5	1,44	5,29
Prepreg	5-25	231	4,1	1,36	5,23
	Mantenimento delle proprietà meccaniche	102%	91%	94%	98%
Materiale curato	30-35	229	4,2	1,31	5,37
	Mantenimento delle proprietà meccaniche	101%	93%	91%	101%

Campione F

Le proprietà meccaniche delle fibre riciclate del campione F vengono riassunte in **Tabella 3.19** visualizzate in **Figura 3.38**.

Tabella 3.19 Proprietà meccaniche del prepreg *F* e del materiale curato *F* in confronto con le fibre vergini *F*

	Trattamento	Modulo (GPa)	Dev. STD (GPa)	Sforzo a rottura (GPa)	Dev. STD (GPa)
Prepreg	5-20	199	52	2,6	0,7
	5-25	189	46	2,6	0,8
	5-30	211	45	2,9	0,7
	5-35	206	60	3,0	1,0
Materiale curato	30-35	232	49	3,7	1,0
	30-40	214	41	4,0	1,2
Fibre vergini	/	220	60	4,0	1,3

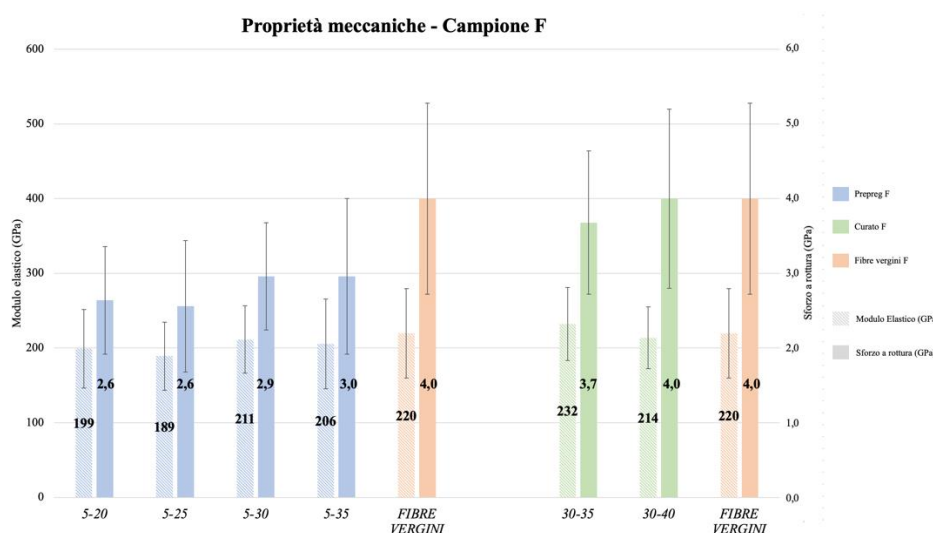


Figura 3.38 Proprietà meccaniche del prepreg *F* e del materiale curato *F* in confronto con le fibre vergini *F*

Per quanto riguarda il *prepreg F*, tutti i trattamenti ottimizzati permettono di ottenere delle rCF aventi un modulo elastico leggermente inferiore rispetto alle fibre vergini ma confrontabile con le stesse. Per quanto riguarda lo sforzo a rottura, le fibre trattate a 20 e 25 minuti di gassificazione subiscono una diminuzione di circa il 34% rispetto alle fibre vergini.

In conclusione, il trattamento che permette di ottenere le fibre riciclate prive di matrice (**Figura 3.39**) impiegando il minor tempo di permanenza e con le proprietà meccaniche migliori è il **5-30** (Tabella 3.20).

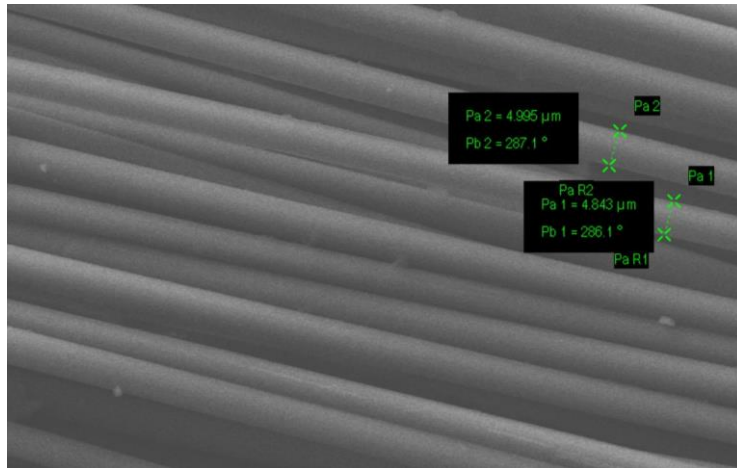


Figura 3.39 Ingrandimento 3000x ricavato tramite l'utilizzo del SEM delle fibre riciclate di prepreg *F* trattate per 5 min in fase di pirolisi e 30 min in fase di gassificazione.

Per quanto riguarda il *materiale curato F*, anche in questo caso i due trattamenti termici ottimizzati sono confrontabili sia tra loro sia con le fibre vergini di partenza. In un'ottica di riciclo in impianto industriale, il trattamento migliore è quello che permette di ottenere le fibre prive di matrice residua (**Figura 3.40**) e con le proprietà meccaniche migliori con il minor tempo di permanenza (**30-35**) (**Tabella 3.20**, dove il valore superiore a 100% è dovuto all'elevata deviazione standard).

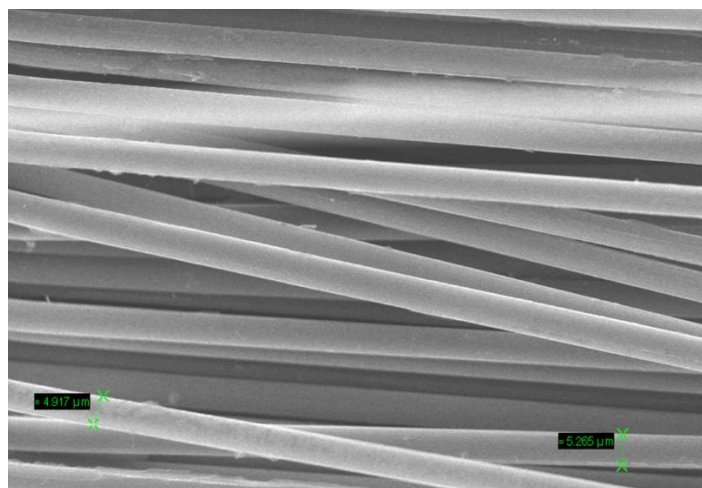


Figura 3.38 Ingrandimento 3000x ricavato tramite l'utilizzo del SEM delle fibre riciclate di materiale curato *F* trattato per 30 min in fase di pirolisi e 35 min in fase di gassificazione.

Tabella 3.20 *Mantenimento delle proprietà meccaniche delle fibre ricavate dai trattamenti migliori e le fibre vergini di partenza*

	<i>Trattamenti</i>	<i>Modulo elastico</i> [GPa]	<i>Sforzo a rottura</i> [GPa]	<i>Allungamento a rottura</i> [%]	<i>Diametro</i> [μm]
<i>Fibre vergini</i>		220	4,0	1,54	5,00
<i>Prepreg</i>	5-30	211	2,9	1,28	4,86
	Mantenimento delle proprietà meccaniche	96%	73%	83%	97%
<i>Materiale curato</i>	30-35	232	3,7	1,61	5,05
	Mantenimento delle proprietà meccaniche	105%	93%	104%	101%

CONCLUSIONI

Il presente lavoro sperimentale si è focalizzato sullo studio e sull'ottimizzazione dei parametri coinvolti nel processo di pirogassificazione su due particolari tipologie di prepreg e di manufatti curati (denominati G e F) forniti da Leonardo SpA, società leader nella produzione di compositi per l'aeronautica, al fine di ottenere fibre di carbonio riciclate aventi proprietà meccaniche confrontabili con le fibre vergini di partenza, per poterle a loro volta riutilizzare per la produzione di nuovi manufatti.

I compositi investigati, costituiti da una matrice polimerica epossidica, sono stati preliminarmente studiati mediante TGA al fine di investigare la cinetica di degradazione termica della matrice polimerica, l'andamento della perdita di massa in funzione del tempo e della temperatura e definire la temperatura ottimale di trattamento (600°C).

Nel corso dei test, tutti i campioni sono stati inseriti direttamente all'interno del reattore alla temperatura di 600°C variando il tempo di permanenza sia della fase di pirolisi (in atmosfera inerte) sia di gassificazione (in ambiente ossidante), in modo tale da simulare il comportamento di un impianto industriale di riciclo, in fase di realizzazione, che opera con una alimentazione in continuo.

Le rCF ottenute sono state caratterizzate morfologicamente mediante microscopio a scansione elettronica (SEM per misura diametro medio in μm), meccanicamente mediante prove di trazione su singola fibra (modulo elastico (GPa), sforzo a rottura (GPa), allungamento a rottura %), e spettroscopicamente mediante analisi elementare EDX (rapporto superficiale O/C) e microRaman (carbonio grafite). In questo modo è stato possibile identificare le condizioni ottimali del processo che permettono di ottenere rCF di qualità confrontabile con le CF vergini di partenza. La caratterizzazione è di fondamentale importanza in quanto, se si utilizzano tempi di residenza troppo lunghi o temperature troppo elevate, si può incorrere in una parziale degradazione delle fibre grafite, con una conseguente diminuzione delle proprietà meccaniche dovuto alla diminuzione della sezione. Al contrario, utilizzando brevi tempi di permanenza o temperature troppo basse si ottengono rCF aventi, in superficie, tracce di matrice non degradata che andrà a diminuire l'adesione futura con una nuova matrice polimerica, inficiando le proprietà meccaniche del manufatto finale.

In particolare, per entrambi i campioni di prepreg il tempo di residenza ottimale (studiato tra i 5 e i 30 minuti) da utilizzare durante la fase di pirolisi è di 5 minuti. Il tempo di residenza

ottimale da utilizzare nella fase di gassificazione (studiato tra i 15 e i 50 minuti) è di 25 e 30 minuti, rispettivamente per il campione G e per quello F.

Per quanto riguarda i materiali curati, le condizioni ottimali che permettono di ottenere rCF aventi proprietà meccaniche confrontabili con le CF vergini sono, per entrambi, 30 minuti in fase di pirolisi e 35 minuti in fase di gassificazione.

PARTE SPERIMENTALE

5.1 Materiali utilizzati

I materiali utilizzati per il lavoro della presente tesi di laurea sperimentale sono stati forniti da Leonardo SpA, società leader nella produzione di compositi per il settore aeronautico. I campioni costituiti da fibre di carbonio sono impregnate con una matrice epossidica. Per motivi di riservatezza commerciale, sono stati denominati come segue:

- *Campione G*, prepreg e curato (**Figura 5.1**):



Figura 5.1 *Campione G*, a sinistra prepreg (*G*) a destra materiale curato (*G*)

- *Campione F*, prepreg e curato (**Figura 5.2**):

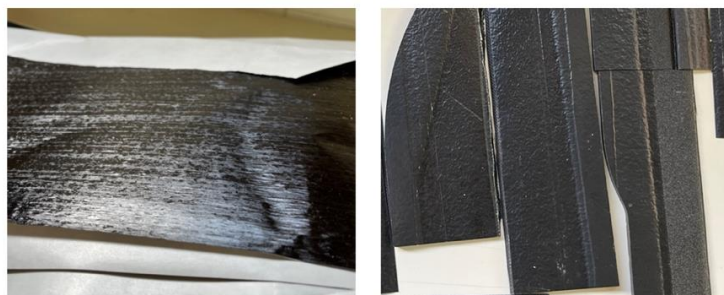


Figura 5.2 *Campione F*, a sinistra prepreg (*F*) a destra materiale curato (*F*)

- *Fibre vergini G – T830 (Figura 5.3)*



Figura 5.3 Fascio di fibre vergini G

- *Fibre vergini F – T600 (Figura 5.4)*



Figura 5.4 Fascio di fibre vergini F

5.2 Analisi FT-IR

Le analisi FT-IR in modalità ATR sono state condotte sui due campioni di prepreg a disposizione (G e F) impiegando uno spettrometro Bruker Alpha equipaggiato con un cristallo in diamante. Gli spettri sono stati acquisiti in un range spettrale compreso tra i 400 e i 4000 cm^{-1} in trasmittanza, utilizzando per la singola analisi 64 scansioni con risoluzione pari a 2 cm^{-1} .

5.3 Analisi termogravimetriche (TGA)

Le analisi termogravimetriche sono state eseguite utilizzando una termobilancia Netzsch modello TG 209 F1, con la seguente metodologia:

Prepreg

1. Rampa 40°C/min da 25°C a 600°C in atmosfera di N₂ (20 mL/min)
2. Isoterma di 30min a 600°C in atmosfera di N₂ (20 mL/min)
3. Isoterma di 5h a 600°C in atmosfera di aria (20 mL/min)

Curato

1. Rampa 40°C/min da 25°C a 600°C in atmosfera di N₂ (20 mL/min)
2. Isoterma di 60min a 600°C in atmosfera di N₂ (20 mL/min)
3. Isoterma di 5h a 600°C in atmosfera di aria (20 mL/min)

5.4 Trattamento di pirogassificazione in muffola

Tutti i materiali a disposizione sono stati prima tagliati in modo tale da permettere il posizionamento all'interno del crogiolo e poi pirogassificati tramite l'utilizzo di una muffola modello Nabertherm 400-1 (**Figura 5.5**) lavorando sia in atmosfera inerte di azoto che in aria substechiometrica.



Figura 5.5 Muffola utilizzata per il processo di pirogassificazione

Le condizioni ottimali per la degradazione sono state investigate inserendo i campioni all'interno della camera post-rampa di temperatura, mantenendo la temperatura d'esercizio fissa a 600°C e variando i tempi di permanenza in fase di pirolisi e di gassificazione.

Per entrambi i *prepreg* sono stati effettuati i seguenti trattamenti:

- Durante la fase di **pirolisi** si sono investigati i seguenti tempi di permanenza (minuti):
5, 10, 15 e 30 minuti.

- Durante la fase di **gassificazione** si sono investigati i seguenti tempi di permanenza (minuti):
15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 e 50 minuti.

Per entrambi i campioni di *materiale curato* invece si sono svolti i trattamenti sottostanti:

- Durante la fase di **pirolisi** si sono investigati i seguenti tempi di permanenza (minuti):
30, 35, 40 e 45 minuti.
- Durante la fase di **gassificazione** si sono investigati i seguenti tempi di permanenza (minuti):
30, 35, 40, 45, 50, e 60 minuti.

5.5 Analisi SEM-EDX

Le analisi SEM per la caratterizzazione morfologica sono state eseguite tramite un microscopio a scansione elettronica Phenom da banco modello ProX, previa metallizzazione con Au/Pd dei campioni. In particolare, ci si è focalizzati sui seguenti ingrandimenti: 260x, 500x, 1000x, 3000x, 5000x, 10000x.

Le analisi SEM-EDX per la caratterizzazione statistica dei diametri e per la mappatura atomica superficiale sono state eseguite tramite l'utilizzo di un microscopio a scansione elettronica ZEISS modello EVO 50 EP equipaggiato con microsonda EDX della Oxford modello INCA350. Il microscopio è di tipo convenzionale con filamento in tungsteno e possibilità di operare in modalità ambientale per campioni non conduttivi in alto vuoto. La caratterizzazione statistica dei diametri è stata svolta utilizzando un ingrandimento pari a 5000x.

Le mappature EDX sono state eseguite utilizzando i seguenti parametri:

- Ingrandimento: 5000x
- Voltaggio: 20Kv
- WD: 8,5 mm
- Numero di count: 2000
- Tempo di acquisizione: 60s

5.6 Prove di trazione su singola fibra

5.6.1 Preparazione dei campioni

Al fine di eseguire le prove di trazione, è stato necessario estrarre dai campioni trattati le singole fibre di carbonio. Il procedimento prevede l'estrazione della singola fibra tramite l'utilizzo di pinzette di precisione equipaggiate, nella parte terminale delle stesse, con uno strato di parafilm per evitare la rottura delle fibre durante il prelievo. In questa fase è stato necessario l'utilizzo di occhiali provvisti di lenti graduate date le dimensioni micrometriche delle fibre in esame.

Una volta estratte, sono state posizionate delicatamente sopra ad una cornice di carta (**Figura 5.6**) provvista nelle due estremità di biadesivo in modo tale da avere un primo fissaggio delle fibre.

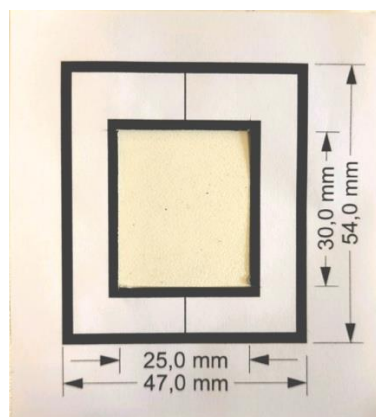


Figura 5.5 Supporto in carta per le prove di trazione su singola fibra

Il fissaggio è stato poi ultimato applicando sopra alla fibra, tramite un piccolo pennello, uno strato di Super Attak ed un piccolo pezzo di carta per sigillare il tutto.

La funzione fondamentale della cornice di carta è quella di fungere da supporto per le fibre e per migliorare la maneggiabilità del campione al fine di permettere l'aggraffaggio alla macchina di trazione. Per ogni singolo trattamento sono state testate al dinamometro circa 10/15 fibre singole per ogni coppia di tempi di permanenza in muffola (pirolisi-gassificazione) e circa 30 per le fibre vergini.

5.6.2 Svolgimento della prova

Le prove di trazione sono state eseguite a temperatura ambiente mediante un dinamometro Remet TC10 equipaggiato con una cella di carico da 10N (**Figura 5.7**).



Figura 5.7 Macchina di trazione universale equipaggiata con una cella di carico di 10N utilizzata per le prove di trazione su singola fibra

La velocità della traversa è stata impostata da 1 mm/min acquisendo 50 punti al secondo.

Lo strumento è dotato di due pinze regolabili che, una volta collegate al provino, vi applicano un carico monoassiale inizialmente nullo che viene poi incrementato dallo spostamento della traversa.

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

I dati ottenuti dall'analisi sono registrati dallo strumento come una forza [N] in funzione dello spostamento della traversa in [mm]. Infine i dati sono stati elaborati e normalizzati in modo tale da ottenere le curve sforzo [GPa] – deformazione [adimensionale].

BIBLIOGRAFIA

- (1) Chung, D. D. L.; Chung, D. *Carbon Fiber Composites*; Elsevier, 2012.
- (2) Chawla, K. K. *Composite Materials: Science and Engineering*; Springer Science & Business Media, 2012.
- (3) Ahmad, H.; Markina, A. A.; Porotnikov, M. V.; Ahmad, F. A Review of Carbon Fiber Materials in Automotive Industry. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2020**, *971* (3), 032011. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/971/3/032011>.
- (4) S, P.; Km, S.; K, N.; S, S. Fiber Reinforced Composites - A Review. *J. Mater. Sci. Eng.* **2017**, *06* (03). <https://doi.org/10.4172/2169-0022.1000341>.
- (5) Mathew, M. T.; Padaki, N. V.; Rocha, L. A.; Gomes, J. R.; Alagirusamy, R.; Deopura, B. L.; Fangueiro, R. Tribological Properties of the Directionally Oriented Warp Knit GFRP Composites. *Wear* **2007**, *263* (7), 930–938. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.12.001>.
- (6) Holmes, M. Carbon Fibre Reinforced Plastics Market Continues Growth Path. *Reinf. Plast.* **2013**, *57* (6), 24–29. [https://doi.org/10.1016/S0034-3617\(13\)70186-3](https://doi.org/10.1016/S0034-3617(13)70186-3).
- (7) Holmes, M. Global Carbon Fibre Market Remains on Upward Trend. *Reinf. Plast.* **2014**, *58* (6), 38–45. [https://doi.org/10.1016/S0034-3617\(14\)70251-6](https://doi.org/10.1016/S0034-3617(14)70251-6).
- (8) Sauer M. *Sauer M. Composites Market Report 2019. Frankfurt AVK: Carbon Composites; 2019.* https://scholar.google.com/scholar?hl=it&as_sdt=0%2C5&q=Sauer+M.+Composites+Market+Report+2019.+Frankfurt+AVK%3A+Carbon+Compos%3B+2019.&btnG= (accessed 2022-09-19).
- (9) Kar, K. K. *Composite Materials: Processing, Applications, Characterizations*; Springer, 2016.
- (10) Li, C.; Strachan, A. Molecular Scale Simulations on Thermoset Polymers: A Review. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2015**, *53* (2), 103–122. <https://doi.org/10.1002/polb.23489>.
- (11) Huang, X. Fabrication and Properties of Carbon Fibers. *Materials* **2009**, *2* (4), 2369–2403. <https://doi.org/10.3390/ma2042369>.
- (12) Das, T. K.; Ghosh, P.; Das, N. Ch. Preparation, Development, Outcomes, and Application Versatility of Carbon Fiber-Based Polymer Composites: A Review. *Adv. Compos. Hybrid Mater.* **2019**, *2* (2), 214–233. <https://doi.org/10.1007/s42114-018-0072-z>.
- (13) Yang, Y.; Boom, R.; Irion, B.; van Heerden, D.-J.; Kuiper, P.; de Wit, H. Recycling of Composite Materials. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2012**, *51*, 53–68.

<https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.09.007>.

- (14) Scarpone, G. Circolarità dei Materiali Compositi. *Assocompositi*, 2022.
- (15) Wang, B.; Wang, X.; Xu, N.; Shen, Y.; Lu, F.; Liu, Y.; Huang, Y.; Hu, Z. Recycling of Carbon Fibers from Unsaturated Polyester Composites via a Hydrolysis-Oxidation Synergistic Catalytic Strategy. *Compos. Sci. Technol.* **2021**, *203*, 108589. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108589>.
- (16) Zaini, M. B. M.; Badri, K. H. Glycolysis of Carbon Fiber-Epoxy Unidirectional Mat Catalysed by Sodium Hydroxide; Selangor, Malaysia, 2014; pp 446–451. <https://doi.org/10.1063/1.4895238>.
- (17) Ma, Y.; Nutt, S. Chemical Treatment for Recycling of Amine/Epoxy Composites at Atmospheric Pressure. *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, *153*, 307–317. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.05.011>.
- (18) Giorgini, L.; Benelli, T.; Brancolini, G.; Mazzocchetti, L. Recycling of Carbon Fiber Reinforced Composite Waste to Close Their Life Cycle in a Cradle-to-Cradle Approach. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2020**, *26*, 100368. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100368>.
- (19) Meng, F.; McKechnie, J.; Turner, T. A.; Pickering, S. J. Energy and Environmental Assessment and Reuse of Fluidised Bed Recycled Carbon Fibres. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **2017**, *100*, 206–214. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.05.008>.
- (20) Zhang, J.; Chevali, V. S.; Wang, H.; Wang, C.-H. Current Status of Carbon Fibre and Carbon Fibre Composites Recycling. *Compos. Part B Eng.* **2020**, *193*, 108053. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108053>.
- (21) Das, S.; Warren, J.; West, D.; Schexnayder, S. M. *Global Carbon Fiber Composites Supply Chain Competitiveness Analysis*; ORNL/SR-2016/100 | NREL/TP-6A50-66071; Oak Ridge National Lab. (ORNL), Oak Ridge, TN (United States); The University of Tennessee, Knoxville, 2016. <https://doi.org/10.2172/1333049>.
- (22) Song, Y. S.; Youn, J. R.; Gutowski, T. G. Life Cycle Energy Analysis of Fiber-Reinforced Composites. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **2009**, *40* (8), 1257–1265. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.05.020>.
- (23) Chen, C.; Yang, Y.; Zhou, Y.; Xue, C.; Chen, X.; Wu, H.; Sui, L.; Li, X. Comparative Analysis of Natural Fiber Reinforced Polymer and Carbon Fiber Reinforced Polymer in Strengthening of Reinforced Concrete Beams. *J. Clean. Prod.* **2020**, *263*, 121572. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121572>.
- (24) Wötzel, K.; Wirth, R.; Flake, M. Life Cycle Studies on Hemp Fibre Reinforced

- Components and ABS for Automotive Parts. *Angew. Makromol. Chem.* **1999**, 272 (1), 121–127. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1522-9505\(19991201\)272:1<121::AID-APMC121>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1522-9505(19991201)272:1<121::AID-APMC121>3.0.CO;2-T).
- (25) Mazumdar, S. *Composites Manufacturing: Materials, Product, and Process Engineering*; CRC Press: Boca Raton, 2001. <https://doi.org/10.1201/9781420041989>.
- (26) Kim, H. C.; Wallington, T. J. Life-Cycle Energy and Greenhouse Gas Emission Benefits of Lightweighting in Automobiles: Review and Harmonization. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47 (12), 6089–6097. <https://doi.org/10.1021/es3042115>.
- (27) Hottle, T.; Caffrey, C.; McDonald, J.; Dodder, R. Critical Factors Affecting Life Cycle Assessments of Material Choice for Vehicle Mass Reduction. *Transp. Res. Part Transp. Environ.* **2017**, 56, 241–257. <https://doi.org/10.1016/j.trd.2017.08.010>.
- (28) La Rosa, A. D.; Greco, S.; Tosto, C.; Cicala, G. LCA and LCC of a Chemical Recycling Process of Waste CF-Thermoset Composites for the Production of Novel CF-Thermoplastic Composites. Open Loop and Closed Loop Scenarios. *J. Clean. Prod.* **2021**, 304, 127158. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127158>.
- (29) Witik, R. A.; Teuscher, R.; Michaud, V.; Ludwig, C.; Månson, J.-A. E. Carbon Fibre Reinforced Composite Waste: An Environmental Assessment of Recycling, Energy Recovery and Landfilling. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **2013**, 49, 89–99. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.02.009>.
- (30) *J. Compos. Sci. | Free Full-Text | Research and Development in Carbon Fibers and Advanced High-Performance Composites Supply Chain in Europe: A Roadmap for Challenges and the Industrial Uptake | HTML*. <https://www.mdpi.com/2504-477X/3/3/86/html> (accessed 2022-09-19).
- (31) La Rosa, A. D.; Banatao, D. R.; Pastine, S. J.; Latteri, A.; Cicala, G. Recycling Treatment of Carbon Fibre/Epoxy Composites: Materials Recovery and Characterization and Environmental Impacts through Life Cycle Assessment. *Compos. Part B Eng.* **2016**, 104, 17–25. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.08.015>.