FESR MARCHE
PROGRAMMA OPERATIVO REGIONALE
POR 2014-2020

MARCHE
Fondi strutturali e di investimento europei

REGIONE MARCHE

www.europa.marche.it

▶ WEBINAR

CARATTERIZZAZIONI DI MATERIALI COMPOSITI PER L'ECONOMIA CIRCOLARE

marlic
next generation composite materials

Riciclaggio di Materiali Compositi: una Sfida da Vincere per l’Economia Circolare

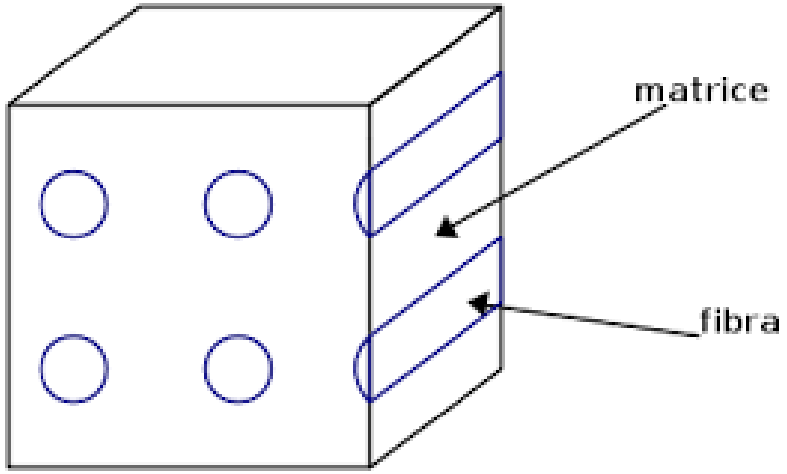
Prof. Valeria Corinaldesi

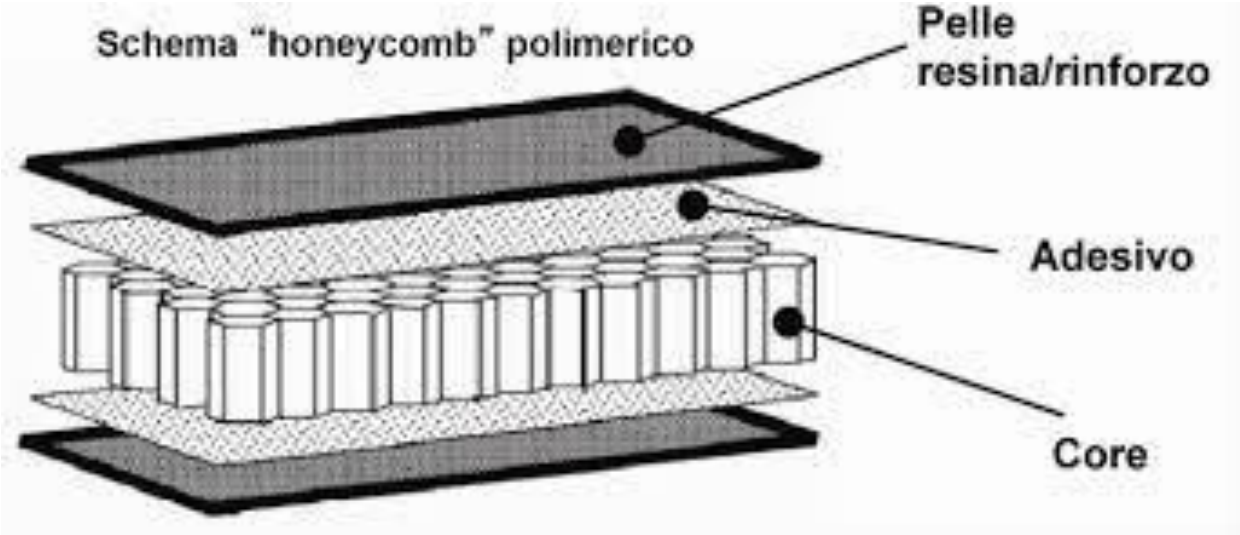
Cos'è un materiale composito?

Per definizione è un materiale costituito dall'unione di due o più costituenti (le fasi) generalmente distinti in: matrice, fibre, additivi o cariche.

Peculiarità:

- *sinergia* tra materiali con caratteristiche diverse (chiave del successo)
- *eterogeneità* (aspetto difficile da gestire a fine vita)





Il materiale composito a fine vita

Le fonti più comuni degli scarti in composito si trovano:

- nelle linee di produzione delle fibre vergini,
- nei reparti produttivi di materiali compositi (nella fase di preformatura, in quella di impregnazione e nella fase di rifilatura),
- nelle aree di stoccaggio di pezzi a fine impiego.

Centinaia di tonnellate di questi prodotti vengono conferite ogni anno in discariche autorizzate, “sprecando” così sia il loro rilevante costo iniziale che il costo per lo smaltimento.

Come riciclare un materiale composito?

In virtù dell'eterogeneità è necessario fare una scelta:

- riusare lo scarto in composito così com'è (con trattamenti a basso impatto ambientale come ad esempio la *triturazione meccanica*)
- separare le fibre dalla matrice per poter riusare i due materiali aventi caratteristiche notevolmente diverse con differenti finalità (possibilità di un vero e proprio riciclo ad esempio della fibra in carbonio o vetro)

Grazie alla sua sostenibilità economica e alla sua fattibilità tecnica, la ***PIROLOSI*** *è il metodo di riciclo dei CFRPs implementato su scala industriale in Europa.*
Durante la pirolisi, i CFRPs sono scaldati ad una temperatura superiore a 450°C, che causa la degradazione dei componenti organici: matrice polimerica termoindurente e sizing (rivestimento superficiale delle fibre)

Metodi innovativi alternativi alla pirolisi

a) MATRICE A BASE DI RESINA EPOSSIDICA DECOMPONIBILE PER IDROLISI

La «Korea Institute of Machinery & Materials» ha messo a punto una resina termoindurente, chimicamente decomponibile in una soluzione basica, che possiede un'elevata temperatura di transizione vetrosa, in grado di sciogliersi facilmente. Al momento del riciclo delle fibre di carbonio, o di altro tipo, l'estrazione di queste avviene disintegrando la nuova resina tramite idrolisi (ossia per effetto dell'acqua che funge da solvente).
(Brevetto WO2018021645)

Metodi innovativi alternativi alla pirolisi

b) DECOMPOSIZIONE DELLA MATRICE EPOSSIDICA CON PICCOLE MOLECOLE DI ALCOOL (temperature più basse, tempi di lavorazione 2-6 ore)

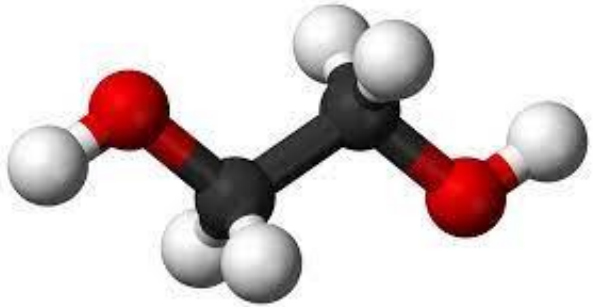
Lavaggio del composito ad una temperatura di **160-200°C**, in presenza di un alcool con molecola piccola (ad esempio glicoli) e di un catalizzatore. Le piccole molecole di alcool spezzano i legami polimerici della matrice, così la resina epossidica si dissolve e le fibre possono essere estratte.

Il processo si sviluppa in due fasi (tempo complessivo: **2-6 ore**):

1. la matrice polimerica viene dissolta completamente (fibre di carbonio vengono estratte),
2. evaporazione del solvente alcoolico, la resina torna a polimerizzarsi, permettendo così di recuperare anche la matrice.

Il processo può essere anche impiegato per riparare prodotti in materiale composito o per far aderire lastre composite.

(Georgia Tech Research, Brevetto WO2018006090)



Metodi innovativi alternativi alla pirolisi

c) DISINTEGRARE LA MATRICE EPOSSIDICA CON SUPERACIDI E PIROLISI

La «Beijing University of Chemical Technology» in associazione con la «Boeing Investment» ha messo a punto un processo per il recupero delle fibre di carbonio che prevede di cospargere il composito con un superacido in polvere, a base di SO_4^{2-}/ TiO_2, a cui far seguire la pirolisi a 500-700°C per 10-30 minuti, in un ambiente anaerobico (senza ossigeno), per ottenere la scissione dei legami chimici e una fase successiva di combustione a 350-450°C per 10-60 minuti in un ambiente aerobico.
La matrice epossidica viene persa, ma le fibre di carbonio possono essere recuperate (mantenendo ottime qualità).

(Brevetto CN106957451)

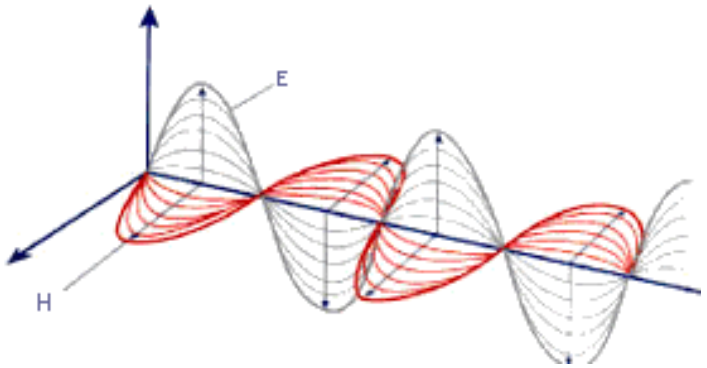
+ PIROLISI + COMBUSTIONE

Metodi innovativi alternativi alla pirolisi

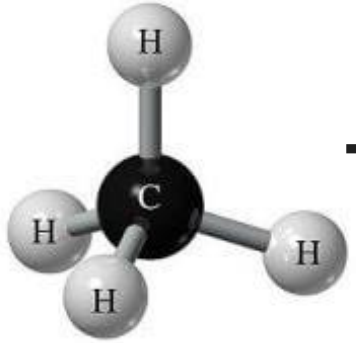
d) DISINTEGRARE LA MATRICE EPOSSIDICA CON GAS E MICROONDE

La «Kunming University of Science & Technology» ha messo a punto un processo per riciclare le fibre di carbonio che prevede l'impiego di radiazioni elettromagnetiche. In particolare, il metodo consiste nel riscaldare le fibre di carbonio tramite microonde a frequenze comprese tra 2450 e 915 MHz, in presenza di una miscela di gas a base di ossigeno (ad esempio gas metano e ossigeno). Il tutto viene portato fino ad una temperatura di 350-500°C e mantenuto per meno di un'ora. Dopodiché la temperatura viene abbassata naturalmente a 200°C e le fibre di carbonio possono essere recuperate

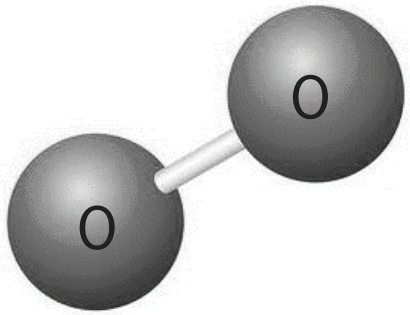
(Brevetto CN107216480)



+



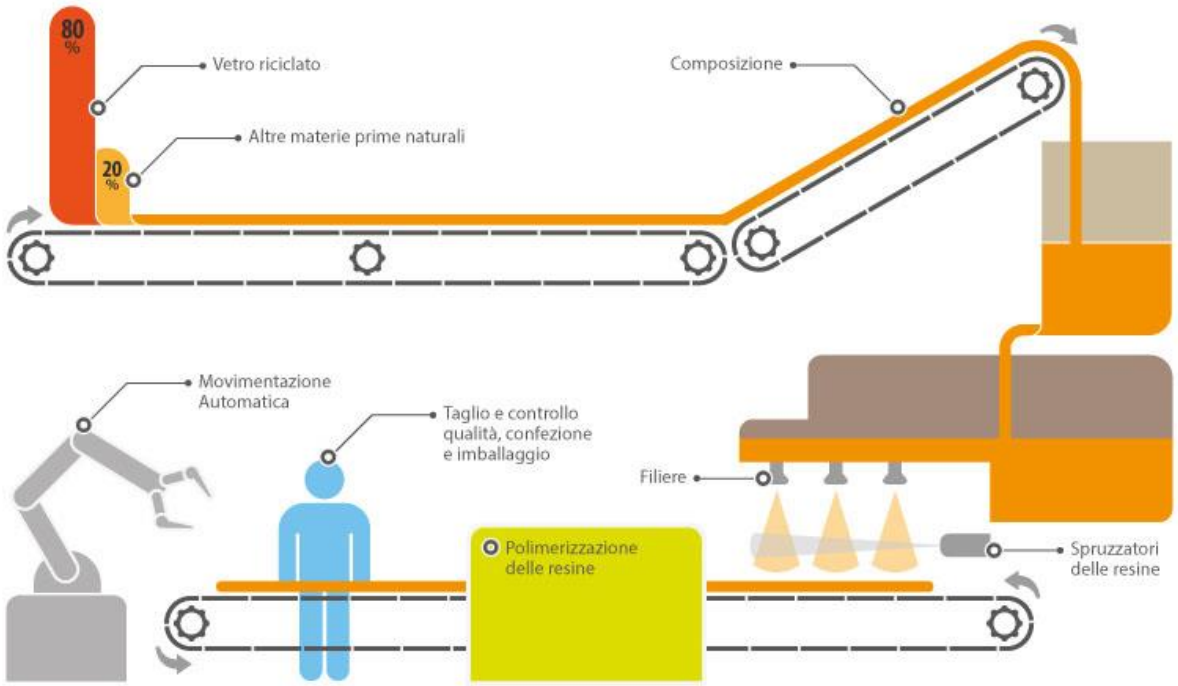
+



Come riusare le fibre ottenute dopo pirolisi del materiale composito?

FIBRE IN VETRO RICICLATE:

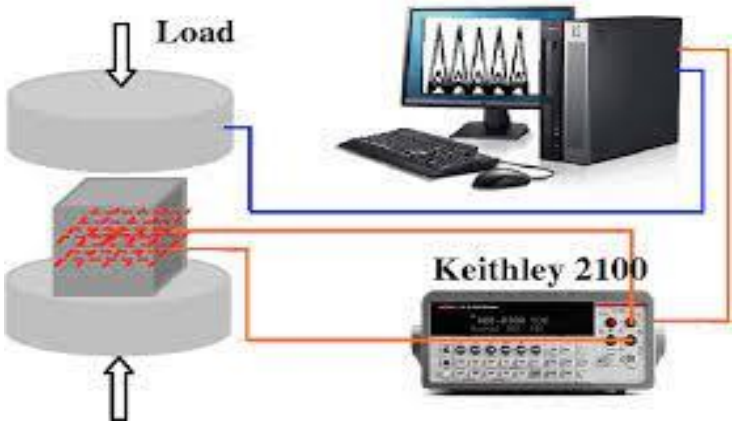
- per ridurre il ritiro nel calcestruzzo aumentandone così la durata;
- come riempitivo nella resina;
- per isolanti in edilizia (lana di vetro)…



Come riusare le fibre ottenute dopo pirolisi del materiale composito?

FIBRE IN CARBONIO RICICLATE:

- come rinforzo di pavimentazioni drenati in calcestruzzo,
- per la produzione di feltri per processi RTM (Resin Transfer Moulding),
- per malte cementizie smart con proprietà elettriche migliorate (materiali self-sensing, schermatura elettromagnetica)…



Caratterizzazione di materiali compositi con matrice e/o fibra organica

Metodi di analisi

- Analisi chimica (analisi da laboratorio e strumentale)
- Determinazione del peso molecolare (pressione osmotica, innalzamento ebullioscopico, abbassamento crioscopico e viscosità di soluzioni diluite di polimero, “Gel Permeation Chromatography”)

Metodi di studio

- Spettrofotometria a Raggi Infrarossi
- Diffrattometria dei Raggi X
- Analisi termica differenziale (DTA)
- Calorimetria a scansione differenziale (DSC)
- Termogravimetria (TG)
- Dilatometria
- Analisi meccanico-dinamica (DMA)

Metodi di prova

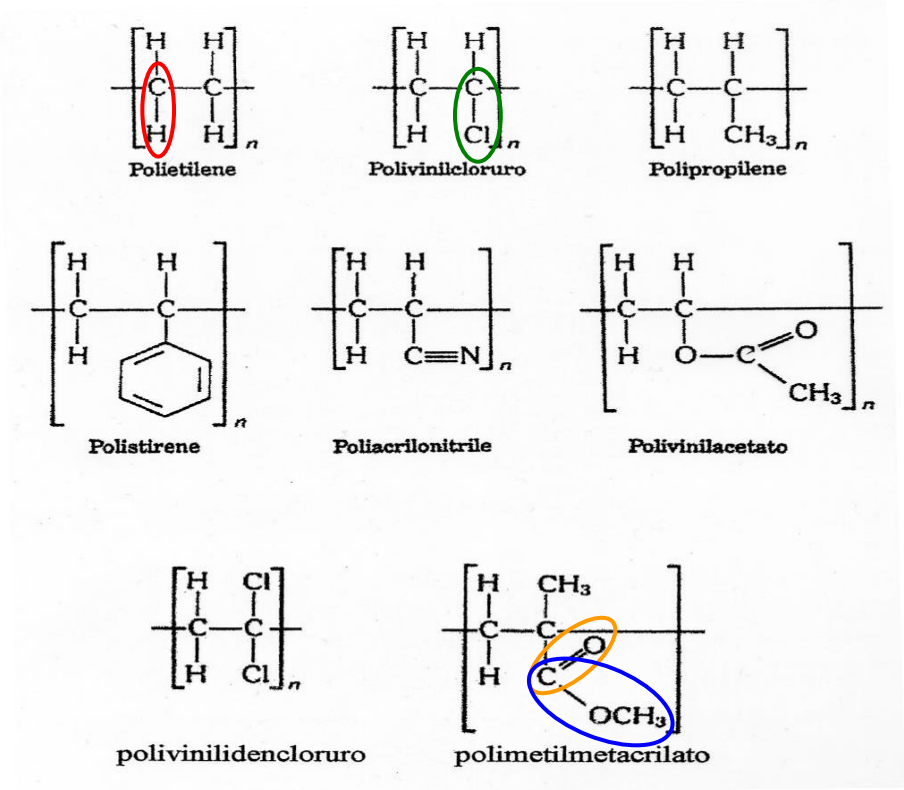
- Prove meccaniche (trazione, resilienza Izod, durezza, microdurezza, creep, resistenza a fatica, ecc.)
- Prove termiche, ottiche ed elettriche…

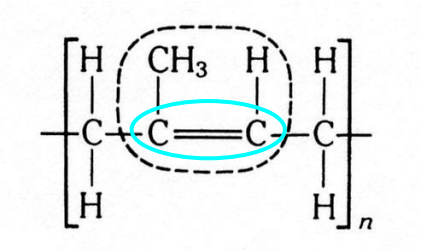
ESEMPIO: Analisi di una Poliammide PA 66 caricata con 30% fibre vetro

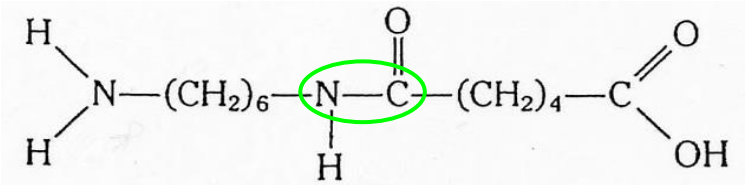
Strumentazione utilizzata:

- FT-IR System Spectrum GX PERKIN ELMER
- TGA/SDTA 851 METTLER TOLEDO
- DSC SEIKO EXSTAR 6000
- RX PHILIPS PW 1730

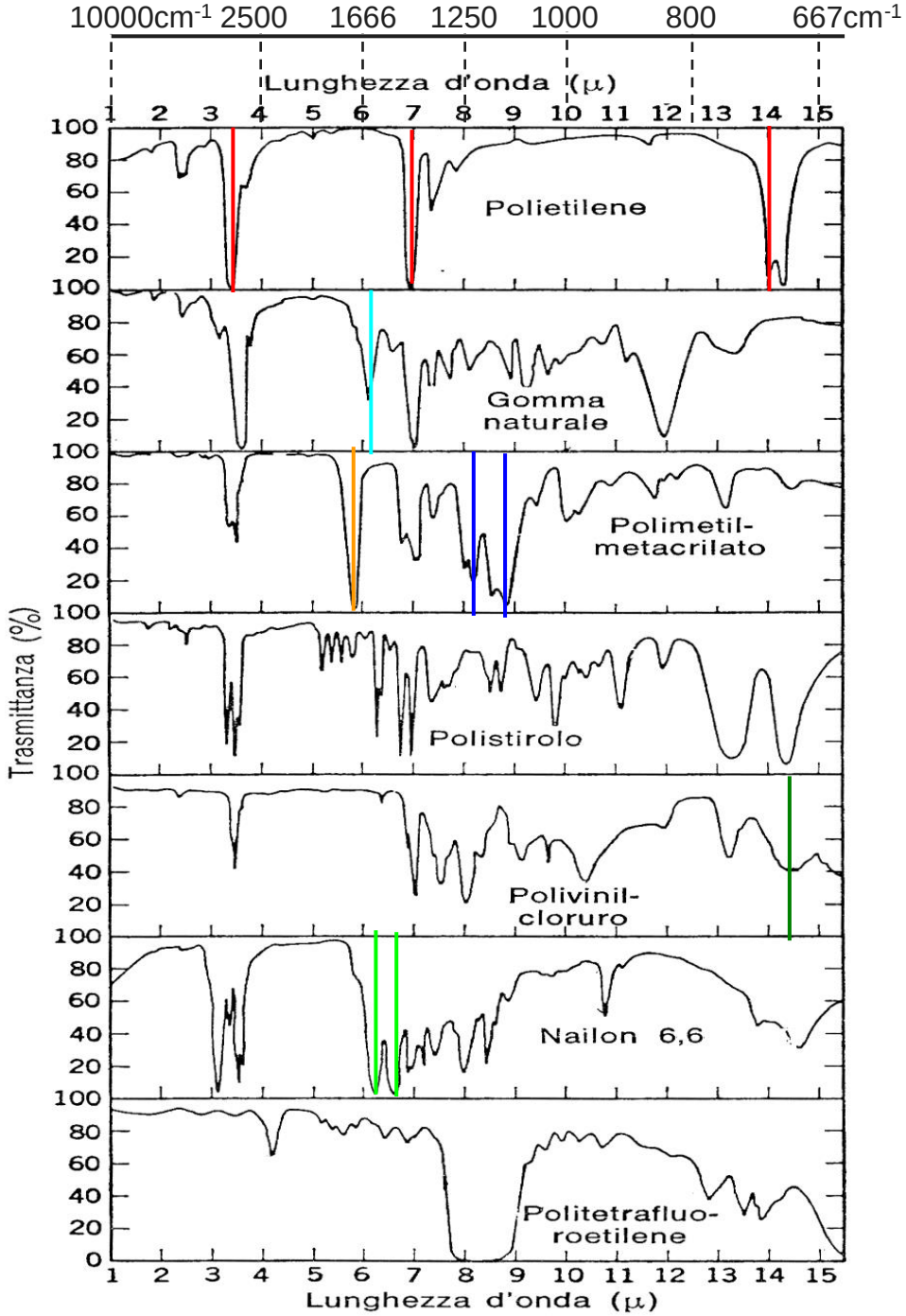
FT-IR (Spettroscopia infrarossa)



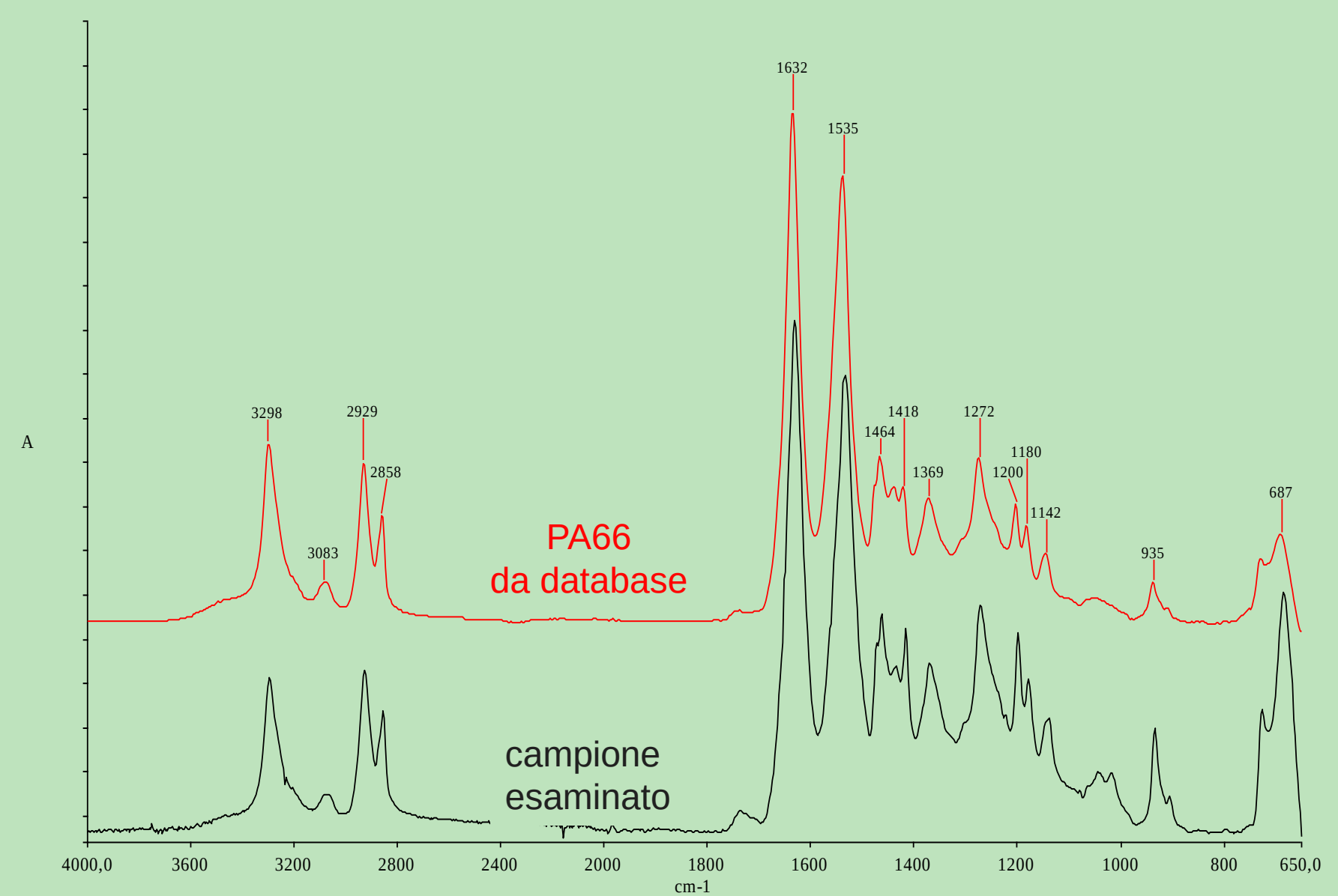




Esametileneadipammide
(nylon 6,6)

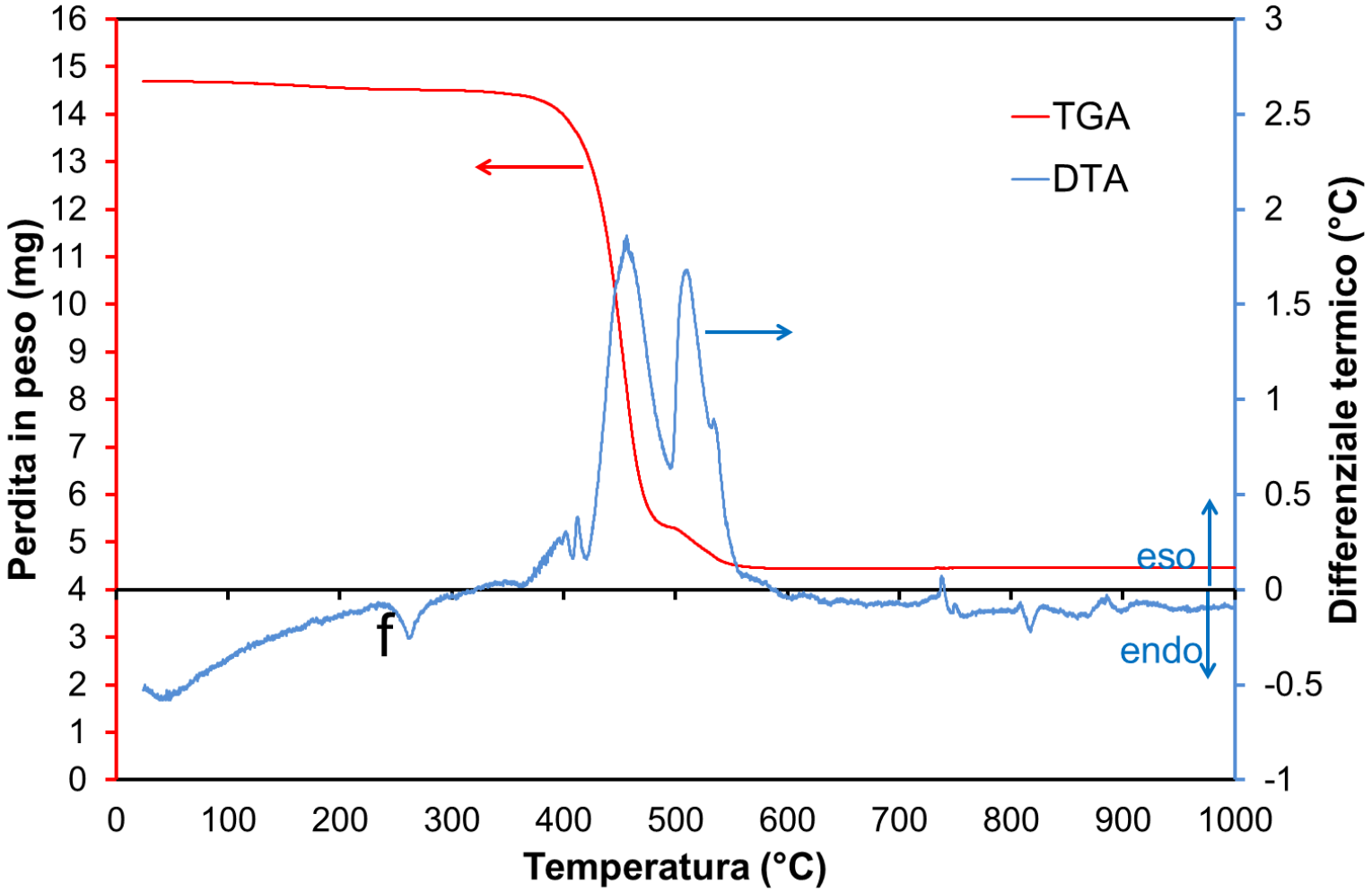


Analisi FT-IR (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy)



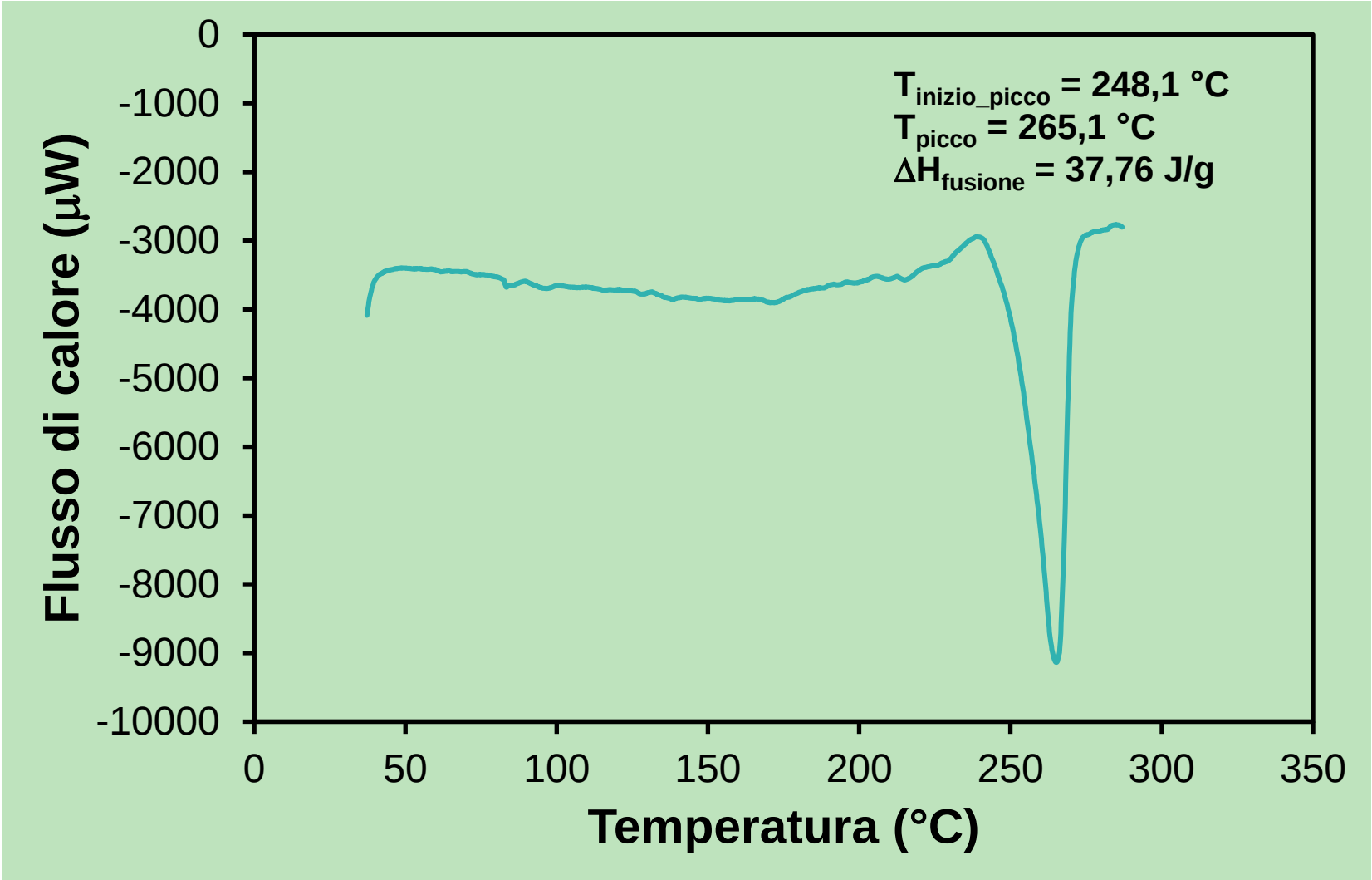
Data l'elevata «somiglianza» delle due curve, si conferma che il campione esaminato corrisponde ad una poliammide 66

Analisi TGA-DTA: Thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA)



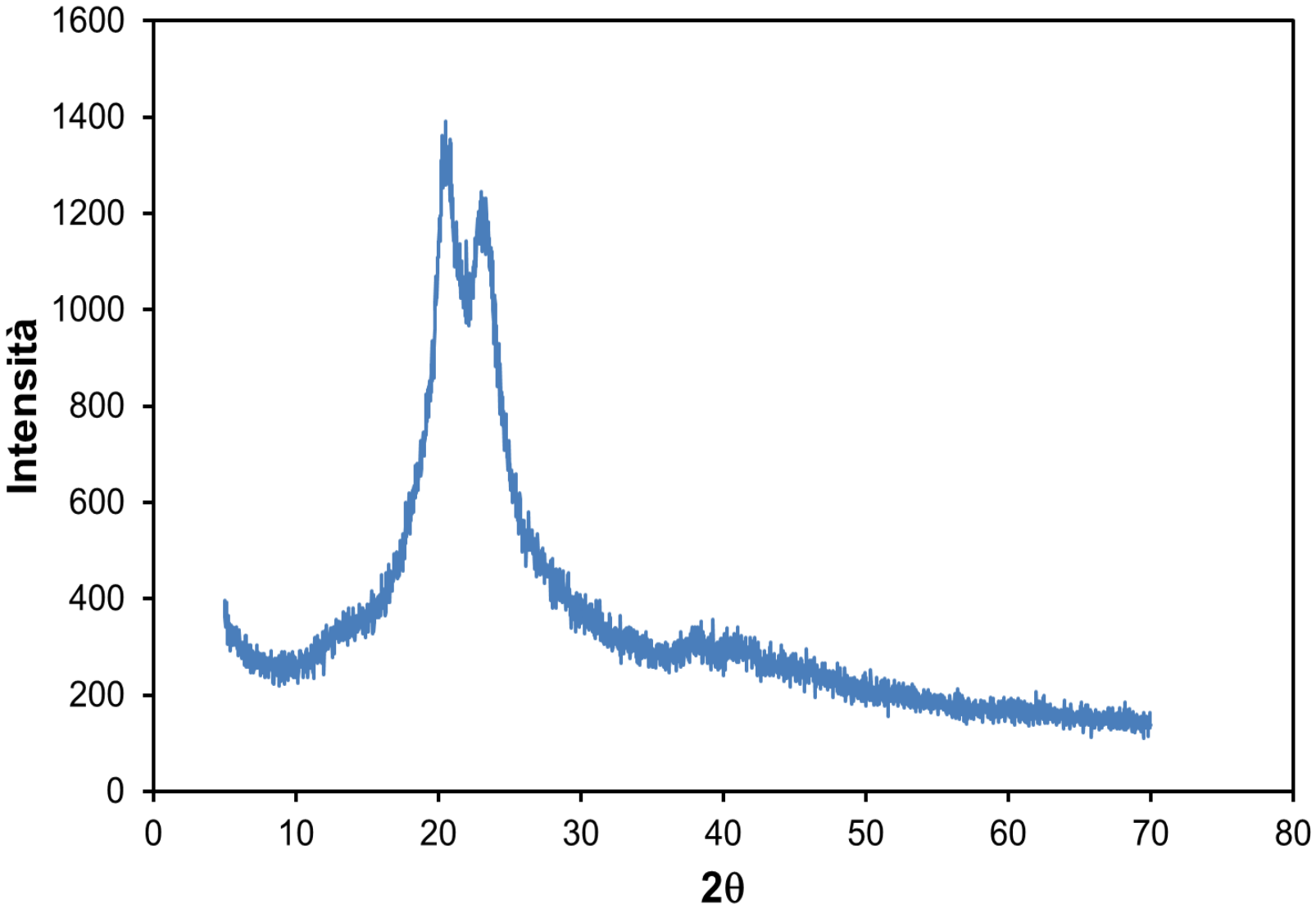
La perdita in peso principale che si osserva corrisponde a circa il 69,6%.
Il rimanente 30,4% quantifica la carica: fibra di vetro.
Nel tracciato DTA si osserva infine una transizione di fusione (f) con un picco a 262,7 °C.

Analisi DSC (Differential Scanning Calorimetry)



La temperatura di picco è molto vicina a quella determinata con la DTA. Lo strumento ci fornisce anche la misura del calore di fusione del polimero analizzato.

Analisi XRD (X-ray powder diffraction)



Il diffrattogramma mostra due picchi relativi alla fase cristallina della matrice in PA66. Tenendo conto dei risultati ottenuti con la TGA e della presenza di questi soli due picchi, si può escludere la presenza di altre cariche minerali cristalline al di fuori delle fibre di vetro (amorfe).

UNIONE EUROPEA
Fondo europeo di sviluppo regionale

MARCHE
Fondi strutturali
e di investimento europei

REGIONE MARCHE

www.europa.marche.it

FESR MARCHE
PROGRAMMA OPERATIVO REGIONALE
POR 2014-2020

Grazie per la vostra cortese attenzione