

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

Studio dei diversi processi di formatura di materiali di riciclo provenienti da mascherine chirurgiche



**Politecnico
di Torino**

Relatore

prof. Alberto Frache

Candidato

Giovanni Balladore

Luglio 2022

Indice

Sommario

Introduzione.....	1
1. Stato dell'arte.....	2
1.1. <i>Il riciclo</i>	2
1.1.1. Il riciclo delle materie plastiche	2
1.1.2. La normativa europea.....	3
1.1.3. Il Decreto Ronchi	3
1.1.4. Il CONAI.....	4
1.2. <i>Utilizzo mascherine chirurgiche nel periodo Covid</i>	5
1.2.1. Proprietà delle mascherine	6
1.2.2. Struttura delle mascherine chirurgiche.....	7
1.3. <i>Riciclo delle mascherine chirurgiche</i>	9
1.4. <i>Impatto ambientale</i>	11
2. Materiali e metodi	13
2.1. <i>Materiali utilizzati</i>	13
2.1.1. Polipropilene	13
2.1.2. Polietilene.....	13
2.2. <i>Preparazione del materiale</i>	14
2.2.1. Mascherine nuove	14
2.2.2. Mascherine usate	17
2.3. <i>Preparazione del materiale</i>	17
2.3.1. Pressa a piatti caldi	18
2.3.3. Estrusore bivate Leistritz	20
2.3.4. Stampaggio ad iniezione	23
2.3.5. Estrusore Thermo Fischer	24
2.4. <i>Strumentazione impiegata per la caratterizzazione dei materiali</i>	25
2.4.1. Caratterizzazione termica – DSC e TGA	25
2.4.2. Caratterizzazione chimica – Spettroscopia infrarossa a riflettanza totale attenuata (FTIR-ATR).....	27
2.4.3. Caratterizzazione meccanica – Dinamometro	28
2.4.4. Caratterizzazione reologica - Reometro rotazionale e RheoSpin.....	29
2.4.5. Caratterizzazione morfologica – SEM	32
3. Risultati e discussione	34

3.1.	<i>Prove di caratterizzazione</i>	34
3.1.1.	Spettroscopia infrarossa a riflettanza totale attenuata (FTIR-ATR)	34
3.1.2.	Calorimetria differenziale a scansione (DSC).....	42
3.1.3.	Analisi termogravimetrica (TGA)	44
3.1.4.	Reometro rotazionale a piatti piani paralleli	45
3.1.5.	Prove di melt strength (MS) e di breaking stretching ratio (BSR).....	47
3.1.1.	Microscopio elettronico a scansione (SEM)	48
3.2.	<i>Preparazione dei compounding</i>	52
3.2.1.	Preparazione dei pellet	52
3.2.2.	Preparazione del film	54
3.2.3.	Preparazione dei provini ad osso di cane	56
3.3.	<i>Prove meccaniche</i>	56
3.3.1.	Prove meccaniche su provini ad osso di cane	56
3.3.2.	Prove meccaniche su film	59
4.	Conclusioni	63
	Bibliografia e sitografia	65

Introduzione

Il COVID-19 ha richiesto l'impiego di strumenti in grado di contrastare l'aumento delle infezioni. Per far fronte a tale richiesta, si sono identificate le mascherine come il dispositivo essenziale per proteggere le persone dall'inalazione di tale virus.

A più di due anni dall'inizio della pandemia, si deve far fronte allo smaltimento di un ingente quantitativo di mascherine utilizzate che sono state riconosciute come un'importante fonte di inquinamento dell'ambiente. Al giorno d'oggi le mascherine vengono trattate come i rifiuti indifferenziati, ovvero smaltite negli inceneritori o nelle discariche.

Tale problematica ha portato alla ricerca di possibili soluzioni in grado di contrastare l'aumento dell'inquinamento. In particolare, il riciclo può essere considerato come un valido approccio da utilizzare per contenere questa problematica, il cui processo richiede alcune operazioni quali la sanificazione delle mascherine usate e la separazione nei diversi componenti costitutivi.

I componenti principali di una mascherina chirurgica sono il facciale filtrante, gli elastici e il nasello. I primi due sono in materiale polimerico, talvolta non compatibili dal punto di vista termico il che rende più laboriosa la fase di separazione. Il nasello invece è di materiale metallico e quindi, una volta separato dalle altre due componenti, seguirà un percorso differente. Il riciclo non riguarda solo le mascherine usate, ma anche un ingente quantitativo di mascherine nuove; infatti, si deve far fronte allo smaltimento di più di 200 milioni mascherine nuove acquistate dallo stato italiano durante le fasi cruciali della pandemia e che oggi risultano essere scadute o fuori norma. Tali mascherine sono al momento stivate in magazzini in attesa di una decisione sul loro destino. Per lo stato italiano lo stivaggio comporta una spesa di centinaia di migliaia di euro al mese che si aggiunge al costo che è stato affrontato per il loro acquisto.

Nel presente lavoro di tesi, svoltosi nei laboratori di Alessandria del Politecnico di Torino, si sono utilizzate mascherine chirurgiche bianche nuove scadute e mascherine azzurre usate, sanificate e provenienti da un istituto scolastico di Mondovì. Lo scopo del lavoro di tesi è verificare la processabilità di tali mascherine tramite stampaggio ed estrusione. In particolare, sono state eseguite caratterizzazioni morfologiche (SEM, EDX), chimiche (ATR), termiche (DSC.TGA) e reologiche (reometro, rheospin) di tali mascherine. Successivamente si sono valutate le proprietà meccaniche tramite prove di trazione su provini ad osso di cane e sui film. Nella prima parte dell'elaborato verrà trattata la situazione del riciclo in Italia e successivamente verranno analizzate le mascherine chirurgiche e le conseguenti problematiche ambientali che hanno causato dall'inizio della pandemia. In seguito, nella seconda parte dell'elaborato, verranno analizzati i materiali costituenti le mascherine e verrà descritta la fase di preparazione del materiale per il processamento. Concluderà tale sezione una descrizione della strumentazione impiegata. Nella terza parte saranno presentati i risultati ottenuti dalle prove di caratterizzazione e dalle prove meccaniche eseguite sulle differenti formulazioni. L'elaborato si concluderà con l'analisi dei risultati ottenuti che potranno essere presi in considerazione qualora si volesse intraprendere la strada del riciclo.

1. Stato dell'arte

1.1. Il riciclo

Negli ultimi anni si parla sempre più di riciclo perché si è passati da un'economia lineare ad un'economia circolare. La differenza più importante è che nell'economia lineare un bene di breve o lunga durata viene smaltito a fine vita diventando un rifiuto. Questo però comporta due problemi:

- Accumulo di rifiuti sulla crosta terrestre
- Esaurimento delle fonti da cui si ricavano le materie prime

Queste problematiche hanno promosso la nascita dell'economia circolare che si basa sullo sfruttamento del manufatto a fine vita per recuperare quanto più materiale ed energia possibile. Ciò non è semplice e occorrono strategie per fare in modo che il manufatto non diventi subito un rifiuto. Tali strategie possono essere:

- Riparazione immediata del manufatto una volta giunto a fine vita
- Riutilizzo del manufatto a fine vita in un'applicazione diversa da quella avuta fino a quel momento e per cui era stato inizialmente pensato
- Riciclo che consiste nel prendere il materiale del manufatto a fine vita o una parte dell'energia contenuta all'interno di esso tramite trattamenti termici, chimici e meccanici e rimetterlo all'interno del ciclo di produzione.

1.1.1. Il riciclo delle materie plastiche

Le materie plastiche sono costituite da polimeri che possono essere ricavati da fonti non rinnovabili (combustibili fossili), ma anche da fonti naturali come i biopolimeri. I polimeri vengono sintetizzati dai monomeri e successivamente formati in prodotti finiti. I materiali plastici non utilizzati finiscono nella raccolta differenziata e costituiscono rifiuti che nell'ottica dell'economia circolare vengono sfruttati per recuperare materiale ed energia.

Per riciclaggio o riciclo dei rifiuti si intende tutto l'insieme di strategie volte a recuperare materiale (e a volte energia) dai rifiuti per riutilizzarli invece che smaltirli. Si possono riciclare materie prime, semilavorati o materie di scarto derivanti da processi di lavorazione di ogni genere. Con il riciclo si previene lo spreco di materiali potenzialmente utili riducendo il consumo di materie prime, l'utilizzo di energia e conseguentemente l'emissione di gas serra.

Il riciclo delle materie plastiche può essere classificato nel seguente modo:

- Riciclo primario (o pre-consumo): si occupa del recupero del materiale di scarto generatosi durante un processo produttivo. Si tratta quindi del riciclo meccanico di tutto ciò che non abbandona il sito produttivo, come ad esempio manufatti difettosi. Questi scarti, dopo essere stati recuperati e convertiti in granuli polimerici, vengono rimessi in circolo già nel sito produttivo. La qualità dei granuli, che si ottengono da questo tipo di riciclo, è molto buona perché hanno subito solo uno step di processing in più rispetto al materiale vergine.
- Riciclo secondario (o post-consumo): prevede il riciclo meccanico di manufatti a fine vita, in appositi impianti, dopo essere finiti nella raccolta differenziata. Da questo riciclo si ottengono granuli di materia prima seconda avente proprietà inferiori al polimero di partenza
- Riciclo terziario (o feedstock): viene definito anche riciclo chimico e prevede una serie di reazioni di depolimerizzazione al fine di ottenere prodotti a più basso peso molecolare, tra cui i monomeri con i quali riottenere il polimero.

- Riciclo quaternario (o energetico): consiste nel sottoporre il materiale da riciclare a trattamenti termici in modo che si riesca a recuperare l'energia associata a quel manufatto. Tale metodo di riciclo viene scelto per polimeri per i quali è difficile usare altre forme di riciclo.

1.1.2. La normativa europea

Le norme europee, relative al riciclaggio della plastica, si inseriscono in un progetto globale che ha come obiettivo la riduzione delle emissioni di CO₂ e la limitazione della produzione di prodotti in plastica monouso. L'Unione Europea, quindi, intende da un lato lavorare per ridurre la quantità di rifiuti prodotta, e dall'altro favorire il loro riciclaggio, per permettere alla plastica eliminata di avere una seconda vita, passando da un'economia di tipo lineare (basata sull'estrazione delle materie prime, la produzione di merci, il consumo dei prodotti e infine lo smaltimento dei rifiuti) e un nuovo modello di economia circolare, in cui i rifiuti non vengono semplicemente eliminati ma diventano una materia prima per ulteriori cicli di produzione.

Le direttive europee in materia di gestione dei rifiuti – e di riciclaggio della plastica in particolare – sono state approvate il 30 maggio 2018, e a tutti gli Stati europei è stato concesso un certo periodo di tempo (fino al 5 luglio 2020) per recepirle. Le direttive principali in materia sono:

- 2018/850/UE, relativa alle discariche
- 2018/851/UE, relativa al trattamento dei rifiuti
- 2018/852/UE, relativa agli imballaggi

Queste norme stabiliscono che, entro il 2035, almeno il 65% dei rifiuti urbani prodotti in Europa dovrà essere trattato in impianti di riciclaggio, mentre lo smaltimento in discarica dovrà parallelamente diminuire fino a non superare il 10% in peso di tutti i rifiuti prodotti. Per quanto riguarda le materie plastiche, tutti gli stati europei devono arrivare a riciclare almeno il 65% degli imballaggi entro il 2025, e il 70% entro il 2030. [\[1\]](#)

1.1.3. Il Decreto Ronchi

Nel 1997 l'allora ministro dell'Ambiente, Edoardo Ronchi, presentò una proposta di legge che era destinata a rivoluzionare la gestione dei rifiuti in Italia. Si trattava, nello specifico, del D. lgs. 5 febbraio 1997, n. 22, che poi fu semplicemente chiamato Decreto Ronchi. Si trattava di un passaggio, praticamente obbligato, che andava a recepire le direttive europee 91/156/CEE sui rifiuti, 91/689/CEE sui rifiuti pericolosi e 94/62/CE sugli imballaggi e i rifiuti di imballaggio. [\[2\]](#)

All'interno del decreto si trovano le definizioni di quelli che sono gli obiettivi della raccolta dei rifiuti sul suolo nazionale e stabilisce delle norme precise riguardo:

- Riduzione della produzione dei rifiuti;
- Incentivazione del recupero e del riciclo;
- Crescita della coscienza ambientale dei cittadini;
- Creazione di una collaborazione attiva tra imprese e comuni

Il Decreto Ronchi oltre ad aver creato norme ben definite, ha portato anche grandi vantaggi per gli enti che dimostrano di agevolare lo smaltimento ed il riciclo dei rifiuti produttivi.

Infatti, negli ultimi anni, nonostante l'aumento della quantità di rifiuti prodotti, lo smaltimento in discarica è diminuito del 26% e la differenziata ha raggiunto il 47,6%. Inoltre, la quantità di scarti recuperati è passata da 13 Mton a 83,4 Mton.

Tra i meriti del Decreto Ronchi c'è la creazione di un sistema di raccolta e riciclo dei rifiuti, regolato dal consorzio unico CONAI e dai vari consorzi di filiera. [3]

1.1.4. Il CONAI

CONAI, Consorzio Nazionale Imballaggi, è un Consorzio privato nato il 30 ottobre 1997 che opera senza fini di lucro ed è un sistema che costituisce la risposta delle imprese private ad un problema di interesse collettivo, quale quello ambientale, nel rispetto di indirizzi ed obiettivi fissati dal sistema politico. Al Sistema Consortile aderiscono circa 760.000 imprese produttrici e utilizzatrici di imballaggi.

Nato sulla base del Decreto Ronchi del 1997, il Consorzio ha segnato il passaggio da un sistema di gestione basato sulla discarica, ad un sistema integrato che si basa sulla prevenzione, sul recupero e sul riciclo dei sei materiali da imballaggio: acciaio, alluminio, carta, legno, plastica, bioplastica e vetro.

Il CONAI collabora con i Comuni in base a specifiche convenzioni regolate dall'Accordo quadro nazionale ANCI-CONAI e rappresenta per i cittadini la garanzia che i materiali provenienti dalla raccolta differenziata trovino pieno utilizzo attraverso corretti processi di recupero e riciclo.

Il Decreto Ronchi ha attribuito al sistema consortile il compito di assicurare il raggiungimento degli obiettivi globali di riciclo e recupero degli imballaggi sull'intero territorio nazionale e, al contempo, garantire l'attuazione di mirate politiche di gestione, comprese quelle di prevenzione, attraverso l'eco-innovazione. Il Sistema CONAI garantisce il rispetto del principio della responsabilità estesa del produttore, ripartendo tra produttori e utilizzatori il Contributo Ambientale CONAI (CAC).

Il CONAI indirizza e garantisce l'attività di sette Consorzi di Filiera, rappresentativi dei materiali utilizzati come materie prime per la produzione di imballaggi, che operano nel ritiro e avvio a riciclo sull'intero territorio nazionale. Tali consorzi si suddividono rispettivamente in: acciaio (Ricrea), alluminio (Cial), carta/cartone (Comieco), legno (Rilegno), plastica (Corepla), bioplastica (Biorepack), vetro (Coreve), garantendo il necessario raccordo tra questi e la Pubblica Amministrazione. [4]

Il particolare, COREPLA (Consorzio Nazionale per la Raccolta, il Riciclaggio ed il Recupero degli Imballaggi in Plastica) nasce nel 1997 e partecipa al "Sistema CONAI" (Consorzio Nazionale Imballaggi). È un soggetto di diritto privato senza scopo di lucro e si occupa della gestione degli imballaggi plastici.

In particolare, il Consorzio opera per raggiungere gli obiettivi di riciclo e recupero di tutte le tipologie di imballaggi in plastica immesse sul mercato. [5]

Compito di ciascun Consorzio è dunque quello di coordinare, organizzare e incrementare:

- il ritiro dei rifiuti di imballaggi conferiti al servizio pubblico;
- la raccolta dei rifiuti di imballaggi delle imprese industriali e commerciali;
- il riciclo e il recupero dei rifiuti di imballaggio;
- la promozione della ricerca e dell'innovazione tecnologica finalizzata al recupero e riciclaggio [4]

Aderendo a CONAI, il produttore/utilizzatore è tenuto a versare il CAC, differenziato per tipologia di rifiuto di imballaggio immesso sul mercato. Come CONAI ne viene trattenuta una

minima parte per lo svolgimento delle funzioni, mentre una parte rilevante viene trasferita ai Consorzi di filiera, i quali riconoscono ai Comuni convenzionati i corrispettivi economici derivanti dalla raccolta differenziata dei rifiuti. Questi, raccolti nei Comuni, vengono successivamente venduti ai Consorzi di filiera, i quali utilizzano come pagamento, il ricavato dal CAC accreditato a loro dal CONAI. I rifiuti vengono poi inviati in Centri di selezione privati versando un corrispettivo economico per tonnellata trattata. I rifiuti separati vengono infine venduti alle aziende di riciclo attraverso delle aste telematiche.

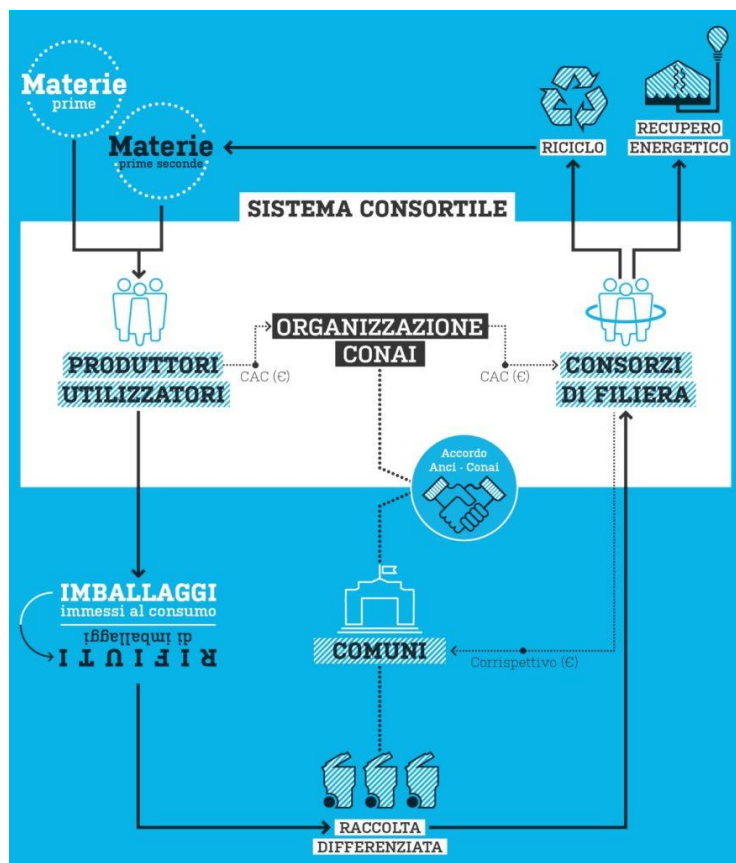


Figura 1.1: Organizzazione del sistema CONAI [4]

1.2. Utilizzo mascherine chirurgiche nel periodo Covid

L'emergenza sanitaria legata alla trasmissione del virus SARS-COV-2, oltre alla necessità di mettere a punto terapie mirate e un vaccino, ha posto al centro dell'attenzione misure per la difesa passiva dal contagio da parte della popolazione attraverso il distanziamento e l'isolamento personale.

La malattia da coronavirus 2019 (COVID-19) ha infettato, secondo dati OMS raccolti a giugno 2022, più di 528.3 milioni di persone e ha causato 6.3 milioni di morti. [6]

Importanti ricerche hanno permesso di sviluppare un valido vaccino per la malattia al fine di ridurre il contagio. Al momento in tutto il mondo, secondo dati OMS aggiornati a giugno 2022, si sono somministrate 12 milioni di dosi, al fine di prevenire e allo stesso tempo diminuire la trasmissione da persona a persona.

Le particelle virali hanno dimensioni che vanno da 20 a 300 nm e rappresentano le particelle più piccole osservate nell'aerosol. La trasmissione del virus può avvenire in diversi modi:

- diretta se depositata su persone

- indiretta se depositato su cose
- nell'aria tramite goccioline e aerosol

La trasmissione del virus da persona a persona avviene principalmente tramite goccioline respiratorie liberate a seguito di starnuti e tosse.

Per proteggere le persone dalle particelle virali aerodisperse e per controllare i problemi di salute pubblica, sono state identificate le mascherine come il più efficace dispositivo di protezione delle vie respiratorie. [7] Infatti l'uso delle maschere può aiutare a ridurre la diffusione del virus riducendo la diffusione di *droplets*/aerosol respiratori da parte dei soggetti inconsapevolmente infetti. [8] Risulta essere importante indossare le mascherine in luoghi chiusi e in zone affollate come ospedali, treni e autobus.

1.2.1. Proprietà delle mascherine

Le mascherine sono costituite da strati di tessuto non tessuto che evitano il passaggio di batteri e virus in entrambe le direzioni. L'efficienza protettiva delle mascherine è correlata con la riduzione della dimensione delle fibre che la compongono. Il processo di filtrazione della mascherina si basa sulla sedimentazione per gravità, impatto inerziale, intercettazione, diffusione, attrazione elettrostatica e rimbalzo termico.

In accordo con la teoria classica la filtrazione delle fibre può essere classificata secondo i seguenti meccanismi: intercettazione, impatto inerziale, diffusione Browniana, effetto elettrostatico ed effetto della gravità. Ognuno di questi meccanismi contribuisce all'interno di un intervallo specifico di diametro delle particelle, come riportato nella Tabella 1.1.

Tabella 1.1: Principali meccanismi di filtrazione delle fibre e corrispondente diametro delle particelle in accordo alla teoria classica sulla filtrazione. [7]

filtration mechanism	particle diameter
diffusion + electrostatic effects	$d < 0.3 \mu\text{m}$
interception effect	$0.3 \mu\text{m} < d < 1 \mu\text{m}$
inertial impaction	$1 \mu\text{m} < d < 10 \mu\text{m}$
gravitational settling effect	$d > 10 \mu\text{m}$

In particolare, la diffusione e gli effetti elettrostatici sono dominanti per particelle aventi diametro inferiore a $0.3 \mu\text{m}$; il meccanismo di intercettazione è tipico per particelle di diametro compreso tra 0.3 e $1 \mu\text{m}$; l'impatto inerziale è il meccanismo principale di filtrazione per particelle di diametro compreso tra 1 e $10 \mu\text{m}$; mentre per particelle più grandi di $10 \mu\text{m}$ il meccanismo di filtrazione prevalente è l'assestamento gravitazionale.

Diversi tipi di mascherine possono garantire differenti gradi di protezione, e possono essere suddivisi in mascherine chirurgiche e respiratori. Le mascherine chirurgiche sono indossate negli ospedali da operatori sanitari per ridurre le contaminazioni nei pazienti; sono usate come barriera fisica per fluidi corporei e goccioline più grandi nelle attività sanitarie e non forniscono una completa protezione dall'inalazione di sostanze disperse nell'aria come i virus. Sono divise in tre categorie: Tipo I, Tipo II e Tipo IIR a seconda dell'efficienza di filtrazione batterica.

Tabella 1.2: Valori prestazionali per le differenti tipologie di mascherine chirurgiche. [8]

	Tipo I	Tipo II	Tipo IIR
Efficienza di filtrazione batterica (BFE), %	≥ 95	≥ 98	≥ 98
Pressione differenziale (Pa/cm ²)	< 40	< 40	< 60
Carica batterica (UFC/g)	≤ 30	≤ 30	≤ 30
Pressione di resistenza agli spruzzi (kPa)	Non richiesta	Non richiesta	$\geq 16,0$

I respiratori sono dispositivi usati per prevenire l'inalazione di particelle che potrebbero causare danni all'uomo. Queste particelle potrebbero essere polvere, fumi, aerosol o agenti patogeni dannosi per la salute umana. I respiratori sono maschere che aderiscono al volto creando un vero e proprio sigillo facciale. Nella maggior parte dei casi si basano su materiali filtranti aventi una dimensione dei pori generalmente troppo grande per fermare il virus. Solo i respiratori di tipo FFP2 e FFP3 secondo gli standard Europei (N95 secondo standard U.S.) sono in grado di garantire una reale protezione dalle nanoparticelle virali infettive. [7]

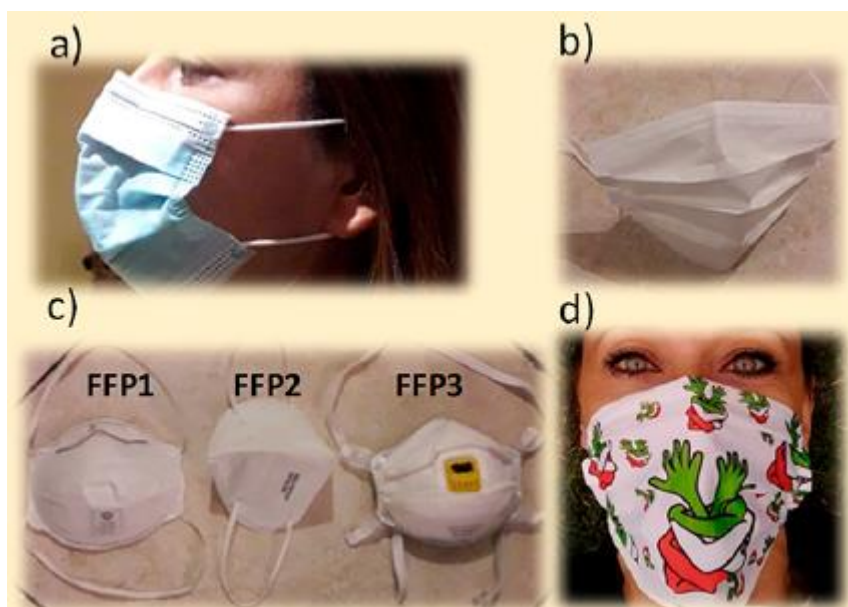


Figura 1.2: (a, b) mascherine chirurgiche, (c) respiratori, (d) maschera basilare in stoffa. [7]

1.2.2. Struttura delle mascherine chirurgiche

I principali componenti delle mascherine chirurgiche sono il facciale filtrante, il nasello e gli elastici.

Il facciale filtrante è formato tipicamente da tre strati polimerici: una parte interna a base di fibre morbide, uno strato intermedio che costituisce il filtro principale e uno strato esterno basato su fibre non tessute aventi proprietà idrofobiche.

I principali processi usati per lo sviluppo di tali tessuti sono il meltblown e spunbond.

I tessuti non tessuti spunbonded sono realizzati effettuando due step: in primo luogo il polimero viene estruso e allungato per formare delle fibre continue, che vengono depositate su una tela di raccolta in modo casuale e uniforme. In seguito, vengono consolidate utilizzando un adesivo o saldate termicamente attraverso un processo di calandratura. [7]

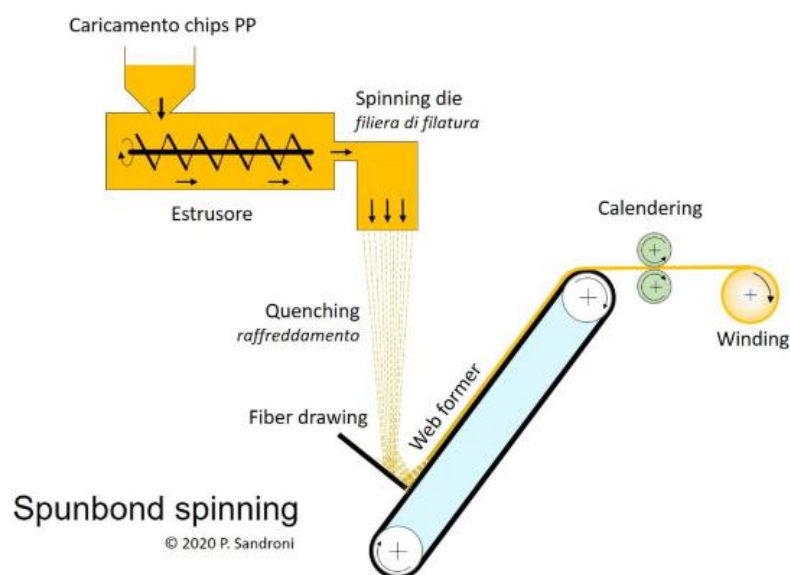


Figura 1.3: Schema del processo di spunbond [9]

Il processo di meltblown avviene in un solo step: il polimero estruso viene fatto passare all'interno di uno stampo in cui vi è un flusso di aria calda ad elevata velocità che provoca un rapido allungamento della massa fusa portando alla formazione di una fibra di piccolo diametro. I flussi d'aria tipicamente aventi la stessa temperatura del polimero fuso, aiutano anche a trasportare le fibre verso il cilindro di raccolta. A causa del trasferimento di calore e della miscelazione con l'aria circostante, la temperatura dell'aria diminuisce esponenzialmente tra stampo e il cilindro, portando alla solidificazione delle fibre. Il cilindro raccoglie i filamenti attenuati, portando alla formazione di tessuto non tessuto avente una disposizione casuale delle fibre. [10]

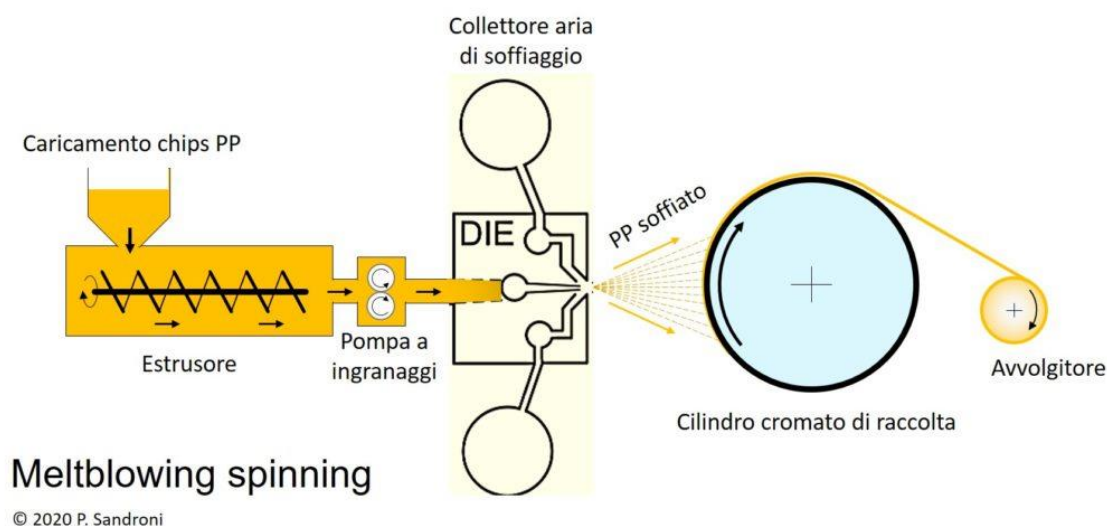


Figura 1.4: Schema del processo di meltblown. [9]

I tessuti polimerici sviluppati con le tecniche spunbond e meltblown mostrano differenze dal punto di vista morfologico e delle proprietà dovute all'utilizzo di differenti parametri nei due processi. Il tessuto di tipo meltblown contiene fibre di dimensione submicrometrica e una

migliore efficienza di filtrazione. I tessuti di tipo *spunbond* sono costituiti da filamenti più grossolani aventi una maggiore resistenza alla trazione.

Tipicamente nelle mascherine lo strato esposto all'esterno è costituito da TNT di tipo *spunbond* con eventuale trattamento idrofobico che risulta essere economico, leggero e in grado di conferire resistenza meccanica e proprietà funzionali alla mascherina, ma ha limitate proprietà filtranti per particelle fini a causa delle dimensioni delle fibre. Lo strato intermedio, realizzato con TNT di tipo *meltblown* (M), è costituito da microfibre di diametro 1-3 μm e svolge la principale funzione filtrante. Il terzo strato, a contatto con il volto, è tipicamente anch'esso del tipo *spunbond* e protegge la cute dallo strato filtrante. [7]

La maggior parte dei materiali filtranti per maschere sono tessuti non tessuti sintetici, prevalentemente di polipropilene (PP) e di polietilentereftalato (PET), essendo questi i polimeri più facilmente filabili insieme alla poliammide (PA). L'impiego prevalente di PP nelle maschere è motivato da aspetti tecnologici e di mercato, essendo uno dei polimeri a più basso costo e uno dei più facilmente filabili, fino a dimensioni micrometriche, che sono il presupposto per ottenere buone proprietà filtranti. [8]

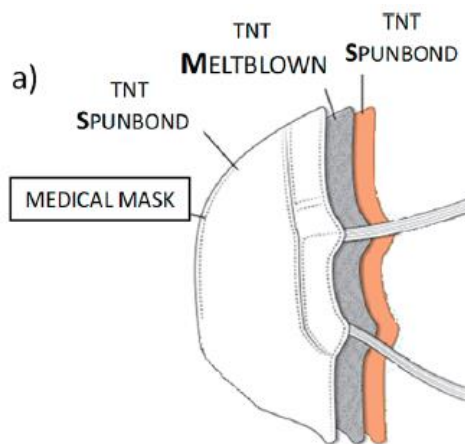


Figura 1.5: Visione schematica della disposizione degli strati nelle mascherine. [7]

Il nasello è un altro elemento fondamentale nella mascherina chirurgica: viene usato per garantire una buona aderenza al viso al fine di garantire una migliore efficienza protettiva della mascherina. È realizzato generalmente con un filo d'acciaio o alluminio rivestito da materiale plastico.

Gli elastici servono per tenere la mascherina aderente al viso. Vengono fissati al facciale filtrante mediante saldatura ad ultrasuoni e sono generalmente costituiti da poliammide, elastame e poliesteri. [11]

1.3. Riciclo delle mascherine chirurgiche

L'improvviso aumento della domanda di mascherine chirurgiche ha indotto i produttori a rispondere a richieste molto elevate in tempi brevi. In molti casi è stato necessario sfruttare aziende non del settore per la produzione di tali mascherine. I miliardi di mascherine impiegate per la pandemia rischiano di procurare un grave danno all'ambiente per il futuro. [7]



Figura 1.6: Mascherine chirurgiche abbandonate [12]

Secondo una ricerca aggiornata sul riciclo degli imballaggi di plastica, in Europa solo il 32% dei polimeri viene raccolto per essere riciclato, mentre il 25% viene mandato in discarica e il 43% viene incenerito. [13]

Quando le mascherine cessano il loro utilizzo come dispositivi di protezione individuale (DPI), secondo la legislazione di molti paesi, tra cui l'Italia, diventano un “rifiuto comunale” e vengono conferite insieme agli altri rifiuti domestici indifferenziati.

A novembre 2020, in uno studio pubblicato dal Politecnico di Torino, al fine di contenere i contagi, si è stimato che fossero necessarie 1 miliardo di mascherine ogni mese per la popolazione italiana. Un miliardo di mascherine dal peso almeno di 3 g l'una si trasformano in 3000 tonnellate di rifiuti ogni mese, equivalenti al 2,6% della raccolta nazionale della plastica. [14]

Per contrastare tali problematiche risulta essere necessario trovare delle soluzioni sicure, quali:

- Riutilizzo delle mascherine dopo essere state sanificate tramite trattamenti con raggi UV, con ozono, con etanolo, con microonde o con trattamenti a caldo. In base alla specifica situazione si deve utilizzare il trattamento che meno alteri le proprietà chimiche e fisiche del materiale;
- Riciclo del prodotto a fine vita. La maggior parte delle mascherine sono fatte in PP, ovvero un materiale polimerico riciclabile, ma talvolta la mascherina è costituita da multistrati di altro materiale che rendono più complicato il riciclo della stessa. Inoltre, è necessario igienizzare il prodotto per poter eseguire il riciclo. In un recente studio si è dimostrato che i materiali con cui sono fatte le mascherine, sono potenzialmente riciclabili tra il 78% e 91% del loro peso totale; [14]
- Utilizzo dei materiali biodegradabili come PLA e cellulosa. Tali mascherine devono fornire prestazioni di filtraggio adeguate e allo stesso tempo devono biodegradarsi una volta scartate, portando ad una significativa riduzione di rifiuti di plastica infetti. [7]

Quindi per procedere al riciclo è necessaria una fase di sanificazione e successivamente una di separazione del materiale. In particolare, quest'ultima deve essere effettuata nel modo più accurato possibile al fine di non ostacolare le successive operazioni. Per piccoli quantitativi, la fase di preparazione si può eseguire manualmente rimuovendo dalla mascherina il nasello di materiale metallico e gli elastici, solitamente di materiale non compatibile da punto di vista termico con il facciale filtrante. Tale procedura risulta essere complicata nel caso in cui si voglia industrializzare il processo: per far fronte a tale problema si potrebbe procedere con la

triturazione dell'intera mascherina e la successiva separazione dei vari componenti per densità. Le parti che galleggiano sono polimeri, completamente riciclabili, mentre le parti che affondano devono essere adeguatamente separate per le diverse densità, in quanto possono contenere diversi polimeri, tessuti naturali e anche metalli. Ogni componente può essere utilizzato nella propria filiera di riciclo, se separato, oppure si può ipotizzare anche una miscela dei vari materiali. Ovviamente, per la soluzione più sostenibile, dovrebbe essere effettuata una valutazione economica.

All'ingente quantitativo di mascherine usate, a due anni dall'inizio della pandemia, si deve far fronte allo smaltimento di mascherine nuove (fuori norma o scadute) acquistate dallo Stato Italiano. Si parla di 218 milioni di mascherine che sono stoccate in magazzini al costo di 313 mila euro al mese. Lo Stato Italiano vorrebbe procedere con l'incenerimento di tali mascherine spendendo ulteriori 700 mila euro. [\[15\]](#) Tale soluzione risulta essere un grande spreco in quanto le mascherine inutilizzate, una volta riciclate, potrebbero permettere la realizzazione di manufatti di ottime proprietà.



Figura 1.7: Sgabelli a tre gambe realizzati con mascherine riciclate [\[16\]](#)

1.4. Impatto ambientale

Prima della pandemia di Covid-19, Francia e Germania erano gli unici paesi dell'Ue ad avere una quota considerevole della produzione e delle esportazioni globali di mascherine (rispettivamente il 7% e il 2% delle esportazioni globali nel 2017). Le importazioni di mascherine nell'Ue sono più che raddoppiate rispetto al periodo pre-pandemia, insieme a un forte aumento della produzione nell'Ue. L'aumento della richiesta di mascherine monouso ha impatti ambientali e climatici che riguardano l'estrazione delle risorse e la produzione, il trasporto e la gestione dei rifiuti. Gli impatti dovuti alla produzione riguardano principalmente i Paesi esportatori extraeuropei, mentre quelli relativi ai rifiuti interessano l'Europa.

Il briefing Eea (European environment agency) fa notare che i Paesi europei abbiano scelto diverse strategie di gestione dei rifiuti per gestire le mascherine, ma la maggior parte di essi ha consigliato ai propri cittadini di smaltirle nei rifiuti solidi urbani indifferenziati che di solito vengono inceneriti.

L'abbandono di mascherine sulle strade, nei fiumi, sulle spiagge, lungo le coste e in mare causano gravi danni a pesci e uccelli che possono ingerirle o rimanere impigliati fisicamente.

A causa degli agenti atmosferici le mascherine gettate nell'ambiente possono degradarsi in piccoli pezzi, causando inquinamento da microplastiche derivate dai tessuti in polipropilene che compongono le mascherine.

L'Eea inoltre evidenzia che la valutazione degli impatti quantitativi delle mascherine facciali monouso sull'ambiente e sul clima non è semplice, perché la varietà di design e combinazioni di materiali rende difficile ricavare una composizione media. Prendendo come modello una mascherina monouso a tre strati che soddisfa i requisiti della norma europea EN 14683:2014 le emissioni di gas serra relative alla produzione, al trasporto e al trattamento dei rifiuti variano da 14 a 33,5 tonnellate di anidride carbonica equivalente (CO₂ e) per tonnellata di mascherine, a seconda della composizione delle stesse. Ciò corrisponde alle emissioni di gas serra di 38 – 90 g CO₂ e per mascherina, comparabili alle emissioni di un veicolo a benzina di medie dimensioni su un percorso compreso tra 127 e 300 m.

Per contrastare e ridurre l'impatto ambientale, sarebbe raccomandabile l'impiego di mascherine riutilizzabili che però risultano meno efficaci nella prevenzione della diffusione del virus.

Nel 2020 sono stati effettuati degli studi specifici in cui si è confrontato l'impatto ambientale di una mascherina chirurgica in polipropilene e di una mascherina in cotone a due strati. Si è scoperto che per entrambi i tipi di mascherine il processo di produzione dà un maggiore contributo rispetto al loro incenerimento come rifiuto (il trasporto non è stato incluso nello studio).

Nel confronto tra le emissioni di gas serra di una mascherina di cotone riutilizzabile (compresa la produzione, il lavaggio a 60 °C tra gli usi e l'incenerimento dei rifiuti) con quelle di una mascherina chirurgica monouso che viene sostituita dopo ogni utilizzo (compresa la produzione e l'incenerimento dei rifiuti), nel corso di 30 utilizzi, il punto di svolta avviene a circa 13 utilizzi. Questo implica che, per avere un impatto inferiore rispetto all'utilizzo di un numero uguale di mascherine monouso, una mascherina di cotone dovrebbe avere una durata minima di 13 utilizzi. Dopo 30 utilizzi, quasi il 90% dell'impatto complessivo della mascherina in cotone può essere attribuito alla sua produzione, il 10% al suo lavaggio e lo 0,2% al suo incenerimento. Per le mascherine monouso, il 63% dell'impatto è legato alla loro produzione e il 37% al loro incenerimento. [\[17\]](#)

Attraverso i dati sopra riportati si può ipotizzare che l'eventuale riciclo possa essere un valido strumento per la tutela dell'ambiente.

2. Materiali e metodi

2.1. Materiali utilizzati

I principali materiali che costituiscono le mascherine impiegate in questo lavoro di tesi sono PP e PE.

2.1.1. Polipropilene

Il polipropilene (PP) è un polimero termoplastico commercialmente importante in quanto viene utilizzato per molte applicazioni grazie al suo basso costo. Ha formula chimica $(C_3H_6)_n$ e si ottiene dalla poliaddizione di monomeri di propilene. Presenta un'elevata resistenza chimica a vari tipi di sostanze, un'elevata resistenza all'umidità ed è inodore.

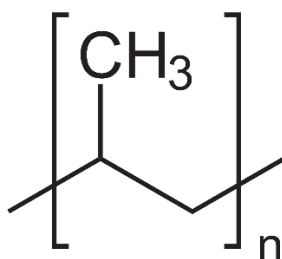


Figura 2.1: Struttura PP [18]

I principali impieghi del PP risultano essere nel settore alimentare, automobilistico e tessile. In particolare, in quest'ultimo, si producono tessuti e fibre sintetiche utilizzati per i vari strati di tessuto non tessuto (TNT) che compongono le mascherine chirurgiche. Tale tessuto è caratterizzato da una disposizione casuale delle fibre senza alcuna struttura ordinata e da proprietà di idrorepellenza e leggerezza.

I TNT in PP impiegati per le mascherine chirurgiche possono essere realizzati tramite due principali tecnologie:

- TNT Spunbond (a “legame filato” di filo continuo): con tale tecnica si ottengono microfibre più grosse, ma più robuste rispetto a quelle ottenute con la tecnica Meltblown. Il tessuto così ottenuto viene utilizzato per la realizzazione degli strati più esterni delle mascherine;
- TNT Meltblown (a “fusione soffiata”): con tale tecnica si ottengono microfibre più piccole e meno resistenti rispetto alla tecnica Spunbond. Il prodotto ottenuto viene utilizzato per la realizzazione dello strato filtrante (strato intermedio) delle mascherine. [9]

2.1.2. Polietilene

Il polietilene (PE) è un polimero termoplastico avente formula chimica $(C_2H_4)_n$ che si sintetizza a partire dall'etilene.



Figura 2.8: Struttura PE [19]

Le proprietà del PE variano in base alla distribuzione del peso molecolare e al grado di ramificazioni. In particolare, si può avere:

- Polietilene lineare a bassa densità (LLDPE): è un polietilene lineare avente un numero significativo di ramificazioni corte;
- Polietilene a bassa densità (LDPE): presenta numerose catene laterali (10-30 catene ogni 1000 atomi di carbonio) che ne limitano la possibilità di impacchettamento e non permettono di avere un elevato grado di cristallinità (50-70%);
- Polietilene ad alta densità (HDPE): presenta un basso numero di ramificazioni che permettono un migliore impaccamento (densità maggiore) e una discreta cristallinità rispetto al LDPE (70-80%);
- Polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE): presenta un numero elevato di catene ben impaccate che garantiscono un'ottima resistenza meccanica.

Dalle analisi effettuate, il PE risulta essere presente nell'elastico delle mascherine nuove. In particolare, l'elastico presenta la parte interna a contatto con l'orecchio in PP e la parte esterna risulta essere in PE.

2.2. Preparazione del materiale

Per il seguente lavoro di tesi si sono impiegate due tipologie di mascherine provenienti da due differenti contesti. In particolare, si sono impiegate mascherine nuove che risultavano essere scadute e mascherine usate provenienti da un istituto scolastico di Mondovì.

Per la caratterizzazione delle mascherine è stata necessaria una fase di preparazione che può essere suddivisa in due momenti:

- Rimozione del nasello in quanto di materiale ferroso e quindi non compatibile con le successive lavorazioni. La procedura prevede di effettuare un taglio impiegando forbici in prossimità del bordo della mascherina e successivamente la rimozione del nasello.
- Eventuale rimozione degli elastici. Per la procedura di rimozione è stato necessario strappare a mano dal facciale filtrante gli elastici evitando di lasciare residui degli stessi ancora incollati.

2.2.1. Mascherine nuove

Le analisi sono state effettuate su mascherine nuove contenute all'interno di confezioni in grado di ospitarne dieci ciascuna.

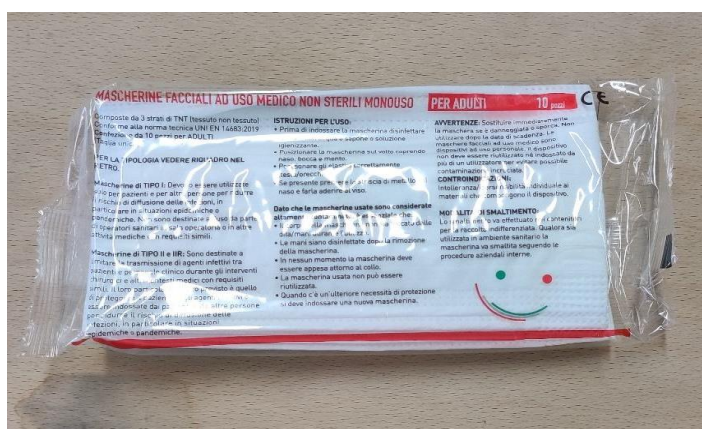


Figura 2.9: Confezione contenente 10 mascherine

Ogni mascherina è composta da:

- parte filtrante: questa è composta da tre strati, quelli esterni più sottili (1 e 3) mentre quello interno più spesso (2). Per l'identificazione dei tre strati sono stati usati i seguenti nominativi:

-mask_strato1: è lo strato della mascherina a contatto con la faccia

-mask_strato2: è lo strato centrale della mascherina

-mask_strato3: è lo strato esterno della mascherina

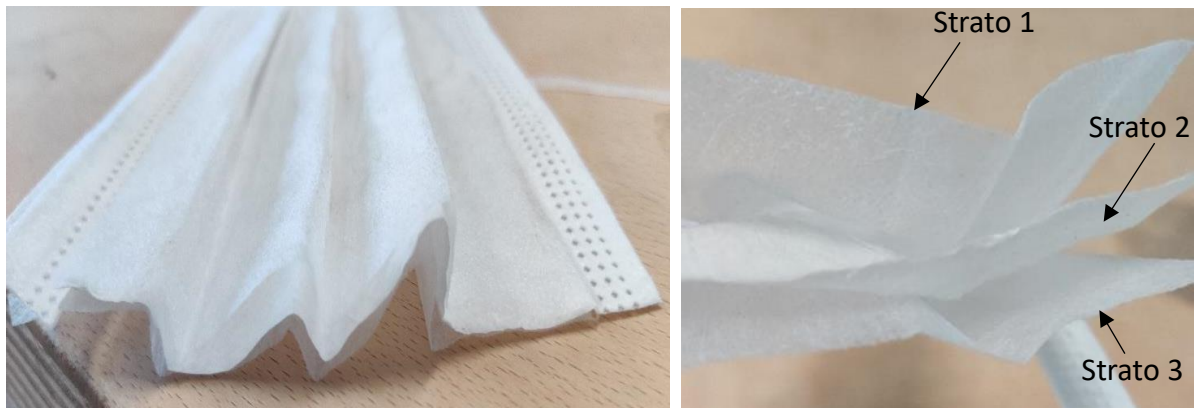


Figura 2.10: Parte filtrante e i relativi tre strati

- nasello



Figura 2.11: Nasello

- elastico

Per le varie analisi è stata usata la seguente nomenclatura:

-elastico bordo: è la parte all'estremità dell'elastico

-elastico tessuto: è la parte centrale dell'elastico



Figura 2.6: Elastico della mascherina

Data la compatibilità dei materiali che costituiscono il facciale filtrante e l'elastico, è stato possibile sviluppare e caratterizzare due differenti formulazioni: una è stata ottenuta utilizzando mascherine a cui sono stati rimossi sia il nasello che l'elastico e l'altra utilizzando mascherine a cui si è stata praticata la sola rimozione del nasello, mantenendo l'elastico.

Le mascherine sono state successivamente caratterizzate usando un microscopio ottico posizionato su un sostegno ad un'altezza tale da garantire che le immagini fossero a fuoco. In seguito mediante l'utilizzo della carta millimetrata si è stabilito il marker per le varie acquisizioni.

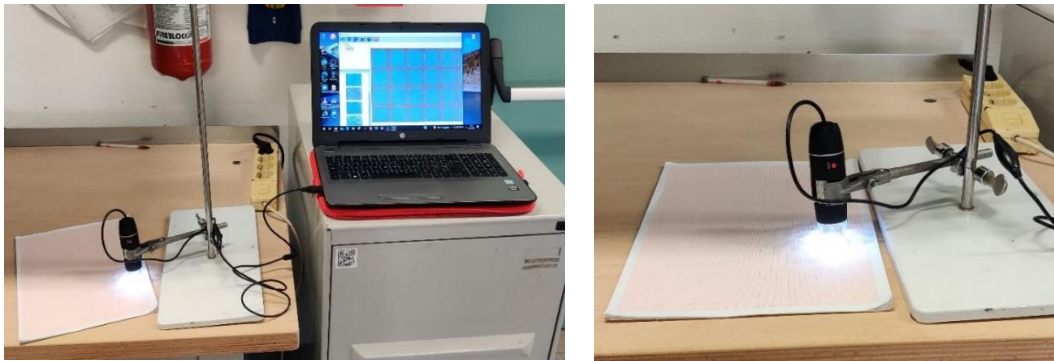


Figura 2.7: Disposizione della strumentazione

Le immagini seguenti, ottenute al microscopio ottico, sono relative ad ogni strato del facciale filtrante e dell'elastico (bordo e tessuto).

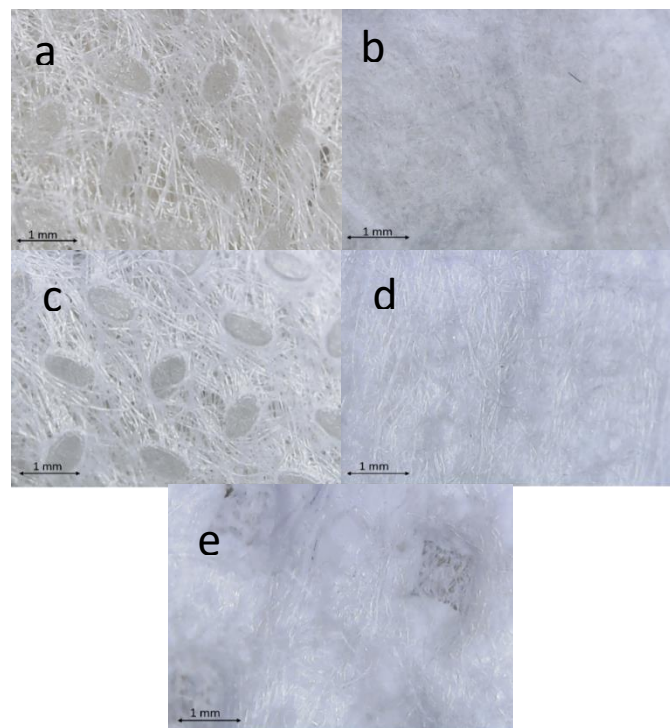


Figura 2.8: Immagini al microscopio ottico relative a mask_strato1(a), mask_strato2(b), mask_strato3(c), elastico tessuto(d) ed elastico bordo(e)

Dalle immagini dei vari strati del facciale filtrante è possibile notare come lo strato 1 e abbiano come morfologia una struttura intrecciata caratterizzata da fibre che si intersecano tra loro; inoltre, vi sono delle giunzioni di fusione (punti di saldatura) di dimensione di circa 1 mm create durante la fase di produzione della mascherina. Lo strato due invece presenta una morfologia più uniforme.

L'elastico presenta una morfologia caratterizzata da fibre intrecciate di diametro paragonabile con quelle del facciale filtrante.

2.2.2. Mascherine usate

La caratterizzazione eseguita sulle mascherine nuove è stata anche effettuata su mascherine usate provenienti da un istituto scolastico di Mondovì di varie tipologie. Tali mascherine sono state dapprima sanificate con ozono e successivamente stivate in sacchetti. Per queste analisi sono state selezionate esclusivamente mascherine chirurgiche di colore blu/azzurro.



Figura 2.9: Sacchetti con mascherine usate e certificato di sanificazione

Come per le mascherine nuove è stato necessario rimuovere il nasello e gli elastici per procedere con le varie caratterizzazioni. Per le analisi relative alle mascherine usate non si sono presi in considerazione gli elastici essendo questi di poliestere o poliammide e quindi non compatibile dal punto di vista termico con le successive lavorazioni.

2.3. Preparazione del materiale

La preparazione del materiale ha previsto una prima fase di pressatura e triturazione al fine di ottenere granuli aventi dimensioni tali da poter essere inseriti nel dosatore dell'estrusore. Tale step è stato necessario in quanto la sola triturazione delle mascherine genera un materiale flocculato che tende ad essere morbido ed a rigonfiare, non permettendone la fuoriuscita dal dosatore.

Ottenuti i granuli di mascherine pressate, si è potuto procedere con l'estrusione degli stessi.

2.3.1. Pressa a piatti caldi

Per pressare le mascherine si è usata la pressa P200T della Collin presente in laboratorio. Tale pressa è costituita da due piatti piani, di cui uno fisso e l'altro mobile, tra i quali si posizionano due lastre metalliche e lo stampo.



Figura 2.10: Pressa P200T

Le due lastre metalliche sono ricoperte con Teflon al fine di evitare che il materiale fuso aderisca alle lastre stesse. Per la pressatura delle mascherine si è usato uno stampo avente dimensioni 17x17x0,3 cm.



Figura 2.11: Le due lastre metalliche ricoperte da Teflon e lo stampo

Una volta preparato lo stampo con le mascherine e raggiunta la temperatura di 180 °C (impostata sul macchinario), si può iniziare il procedimento che prevede quattro fasi:

- Inserimento, tra i due piatti della pressa, dello stampo con le mascherine al suo interno e chiusura della pressa: ad un certo punto la pressa si ferma da sé e si lascia il tutto in tale condizione per un tempo pari a due minuti senza applicare alcuna pressione.
- Incremento della pressione mantenendola a 50 bar per un minuto
- Incremento ulteriore della pressione mantenendola a 100 bar per un minuto
- Conclusione del ciclo e raffreddamento tramite un sistema ad acqua; quando la temperatura scende a 75°C si estrae lo stampo dal macchinario.

Il procedimento può essere riassunto nel seguente modo:

Tabella 2.1: Parametri impiegati per la pressa

Parametro	Valore
Temperatura piatti (°C)	180
Tempo senza pressione (minuti)	2
Tempo con pressione pari a 50 bar (minuti)	1
Tempo con pressione pari a 100 bar (minuti)	1
Tempo totale del procedimento (minuti)	4

Il ciclo di stampaggio prevede l'impiego di 20 mascherine nuove che vengono ripiegate da un lato per evitare la fuoriuscita dallo stampo. Per quanto riguarda invece le mascherine usate si sono impiegate 30 mascherine per ogni ciclo, essendo quest'ultime più leggere. In entrambi i casi il peso della piastrella pressata è di circa 70 g.



Figura 2.12: Disposizione delle mascherine nuove nello stampo e piastrella di mascherine pressate



Figura 2.13: Disposizione delle mascherine usate nello stampo e piastrella di mascherine pressate

2.3.2. Granulatore Piovan

Le piastrelle di mascherine pressate vengono successivamente spezzate a mano in quattro pezzi e inserite nel granulatore Piovan con lo scopo di ottenere una dimensione dei granuli.

Il materiale viene inserito da un'apertura superiore e successivamente cade nella camera di granulazione in cui sono presenti delle lame. Tali lame in rotazione triturano la piastrina di mascherine pressate e i granuli, dopo essere passati attraverso un setaccio metallico (sezione circolare di diametro 5mm), vengono raccolti in un contenitore sul fondo del macchinario. Al termine della procedura si recuperano i granuli depositandoli all'interno di un sacchetto.



Figura 2.14: Granulatore Piovan



Figura 2.15: Granuli di mascherine usate e nuove

2.3.3. Estrusore bivate Leistritz

Lo step successivo ha previsto di inserire i granuli di mascherine ottenuti con il granulatore Piovan all'interno dell'estrusore, al fine di ottenere pellet aventi dimensioni uniformi utili per le successive lavorazioni di formatura.

Per fare ciò si è utilizzato l'estrusore bivate Leistritz modello ZSE 18 HP. Si tratta di un estrusore con due viti co-rotanti (18mm di diametro) posizionate all'interno di un cilindro riscaldato di lunghezza pari a L/D 40 suddiviso in 8 zone che possono essere riscaldate fino ad una temperatura massima di 350°C. L'estrusore è dotato di due dosatori gravimetrici in grado di inserire materiale in modo controllato. Il materiale, una volta raggiunta l'estremità del corpo cilindrico, passa attraverso una testa ed esce sottoforma di filamenti che, dopo il passaggio all'interno di una vasca contenente acqua, vengono accompagnati verso il pellettizzatore per la produzione dei pellet.



Figura 2.16: Estrusore Leistritz ZSE 18 HP

Tramite il pannello di controllo, è possibile impostare le temperature per ogni zona del cilindro e la velocità delle due viti. È inoltre possibile monitorare il valore della pressione all'interno dell'estrusore.

2.2		n Extr.	I Extr.	p Masse	AI Co
		103.6	29.0	2.8	0.0
	Zone	set °C	att. °C	PU %	I/O
	1	180	180	29	ON
	2	180	177	25	ON
	3	180	180	17	ON
	4	180	180	17	ON
	5	180	180	7	ON
	6	180	180	33	ON
	7	180	180	-9	ON
	8	180	180	47	ON
	9	0	0	0	ON
	t melt	185			

Figura 2.17: Pannello di controllo ZSE 18 HP

Per l'estrusione delle mascherine è stata impiegato il profilo vite, composto dai seguenti elementi:

- GF identifica l'elemento di trasporto ed è seguito da dei numeri: il primo numero rappresenta il numero di principi, il secondo il passo dell'elemento e il terzo la lunghezza dell'elemento (espresso in mm)

- KB identifica l'elemento di masticazione ed è seguito da dei numeri: il primo numero rappresenta il numero di lobi, il secondo il numero di principi, il terzo la lunghezza (espressa in mm) e il quarto l'angolo di sfasamento
- GF, con alla fine la L, identifica l'elemento di retroflusso.

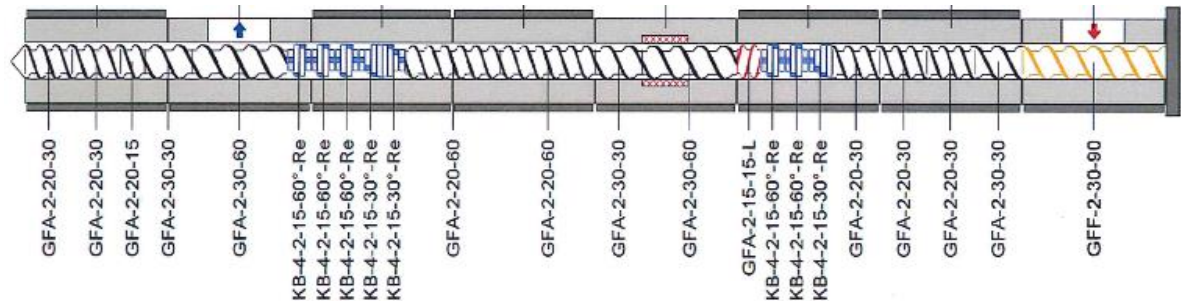


Figura 2.18: Profilo vite estrusore Leistritz ZSE 18 HP

I parametri di processo impostati per le mascherine nuove (con e senza elastico) e usate, risultano essere differenti rispettivamente per i valori di portata e di velocità delle viti, mentre il valore di temperatura è rimasto il medesimo per entrambe le formulazioni.

Tabella 2.2: Parametri impostati nel processo di estrusione

	<i>Mascherine usate</i>	<i>Mascherine nuove</i>
Parametro	Valore	Valore
Temperatura processo (°C)	180	180
Portata (Kg/h)	1	1.2
Velocità delle viti (rpm)	100	150

In una seconda fase, tramite l'impiego di una testa piana, si è prodotto un film continuo per le differenti formulazioni. In particolare, sono stati prodotti film di mascherine nuove con e senza elastico, film di mascherine usate e film aventi 70% mascherine nuove senza elastico e 30 % mascherine usate. Il processo di filmatura è stato eseguito impostando le temperature delle 7 zone dell'estrusore a 180 °C, mentre per le mascherine nuove con elastico si è dovuto impostare una temperatura di 190°C nelle ultime due zone. Il valore di portata impiegato per la realizzazione del film è pari a 0,5 Kg/h per tutte le formulazioni.



Figura 2.19: Testa piana

2.3.4. Stampaggio ad iniezione

Per effettuare le prove meccaniche delle differenti formulazioni, si sono preparati provini conformi alla norma ISO 527A-5A. La preparazione di tali provini è stata realizzata tramite lo stampaggio ad iniezione con lo strumento Babyplast 6/10P prodotto dalla Cronoplast presente in laboratorio.



Figura 2.20: Stampante ad iniezione Babyplast 6/10P

La scelta dei parametri per realizzare tali provini è stata effettuata dopo alcune prove di stampaggio allo scopo di evitare la formazione di bolle che avrebbero potuto compromettere le prove meccaniche.

I parametri impostati sono:

Tabella 2.3: Parametri di temperatura impostati

Temperatura delle 3 zone (°C)	180
Temperatura stampo (°C)	40

- Fase di iniezione:

Tabella 2.4: Parametri fase di iniezione

Carica materiale (mm)	22
Tempo di raffreddamento (s)	15,5
1° pressione iniezione (bar)	70
Tempo 1° pressione iniezione (s)	8,5

2° pressione iniezione (bar)	90
Tempo 2°pressione iniezione (s)	12
Risucchio (mm)	2
Cuscino (mm)	0.1

- Fase chiusura/mantenimento:

Tabella 2.5: Parametri fase chiusura/mantenimento

Pressione chiusura (bar)	70
--------------------------	----

2.3.5. Estrusore Thermo Fischer

Per eseguire le prove di melt strength, si sono prodotti filamenti delle tre formulazioni impiegando l'estrusore bivate co-rotante Thermo Fischer presente in laboratorio.



Figura 2.21: Estrusore Thermo Fisher

Tale strumento è caratterizzato da 7 zone riscaldate che possono raggiungere una temperatura massima di 350°C. Vi è inoltre la possibilità di utilizzare due dosatori volumetrici per l'inserimento del polimero e della carica.

Le viti hanno una lunghezza pari a L/D 40 e sono caratterizzate da un diametro pari a 11mm. La velocità delle viti viene regolata sul display dello strumento e può raggiungere un valore massimo pari a 1000 rpm.

Il profilo vite impiegato è costituito da:

- FS che identifica l'elemento di trasporto;
- PS che identifica l'elemento di alimentazione;
- F30, F60, A90 identificano gli elementi di masticazione in cui il numero rappresenta l'angolo di sfasamento tra un lobo e il successivo;
- EXT che identifica l'elemento di scarico.

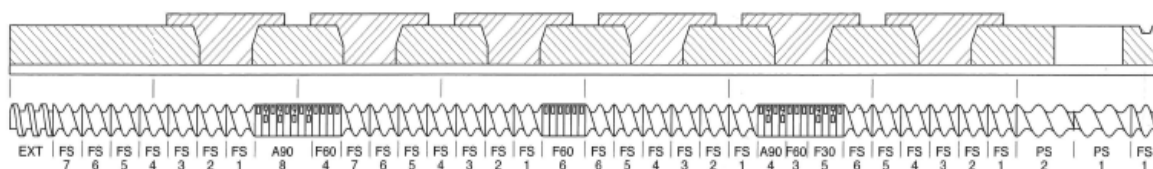


Figura 2.22: Profilo vite estrusore Thermo Fisher

I parametri impostati per eseguire la prova sono i seguenti:

Tabella 2.6: Parametri impostati per l'estrusione

Parametro	Valore
Temperatura delle 7 zone (°C)	180
Velocità delle viti (rpm)	50
Portata (g/h)	100

2.4. Strumentazione impiegata per la caratterizzazione dei materiali

2.4.1. Caratterizzazione termica – DSC e TGA

Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

La calorimetria a scansione differenziale (DSC) è un metodo termico nel quale viene misurata, in funzione della temperatura del campione, la differenza tra i flussi termici tra il campione da analizzare ed un riferimento, mentre entrambi sono sottoposti ad un programma controllato di temperatura.

Lo strumento utilizzato per le analisi è il DSC Q20, prodotto da TA Instruments.



Figura 2.23: DSC Q20

La strumentazione permette di avere, all'interno di una camera in cui si controlla la temperatura, due crogioli in alluminio in cui in uno vi è il campione e nell'altro il riferimento. Il quantitativo di campione necessario per l'analisi è generalmente compreso tra 6 e 8 mg. Successivamente si imposta il range di temperatura a cui effettuare la prova e la velocità di riscaldamento in °C/min.

Se non avvengono variazioni nel campione, quest'ultimo ed il riferimento si scaldano con la stessa temperatura ed alla stessa velocità. Nel caso in cui nel crogiolo del campione avvenga un cambiamento di fase, si verificherà assorbimento o rilascio di calore che andrà compensato. Tale evento verrà registrato come differenza di segnale rispetto al riferimento. Il rilascio/assorbimento di calore viene compensato dal sistema che permette di mantenere la stessa T nei due crogioli. Alla fine della prova si ottiene l'andamento della velocità del flusso di calore (dQ/dT) in funzione della temperatura.

Da tale analisi è possibile ricavare informazioni relative alle temperature caratteristiche (temperatura di fusione, temperatura di transizione vetrosa e temperatura di cristallizzazione), le entalpie di fusione e di cristallizzazione del campione.

Per tutte le analisi presenti in questo lavoro di tesi, si è effettuata una sola rampa in temperatura partendo da 20°C fino a 270°C ad una velocità di 10°C/min al fine di osservare le temperature di fusione e le relative entalpie dei campioni in questione.

Per il calcolo della percentuale di cristallinità (χ_c) è stata utilizzata la seguente formula:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{(1-x)\Delta H_m^0} \times 100 \quad (2.1)$$

Dove ΔH_m (J/g) rappresenta l'entalpia di fusione ricavata dalla prova, ΔH_m^0 (J/g) rappresenta l'entalpia di fusione del polimero 100% cristallino e x è la frazione in peso di riempitivo (che nel nostro caso è nulla). È stato preso come valore di riferimento per l'entalpia di fusione del PP cristallino al 100% un valore pari a 207 J/g. [20]

Analisi termogravimetrica - TGA

L'analisi termogravimetrica (TGA) consiste nella rilevazione della variazione della massa di un campione mentre è soggetto ad un riscaldamento con crescita controllata della temperatura. Nel caso dei polimeri, il riscaldamento provoca delle modifiche chimiche con scissione dei legami che di solito portano alla formazione di prodotti volatili. Lo strumento possiede una bilancia analitica sensibile alle variazioni di massa dovute allo sviluppo o all'assorbimento di gas durante l'analisi. Con tale tecnica si riesce ad avere un'indicazione rapida sulla stabilità dei polimeri e del loro comportamento complessivo nel processo di degradazione.

Nel presente lavoro di tesi si è eseguita l'analisi del tessuto dell'elastico, del bordo dell'elastico e del primo strato della mascherina (a contatto con il volto) effettuando una rampa da 50 a 700°C a 10°C/min in atmosfera d'azoto. Il quantitativo di campione necessario per l'analisi è di circa 10 mg. Lo strumento impiegato per tale prova è TGA Discovery presente in laboratorio.



Figura 2.24: TGA Discovery

2.4.2. Caratterizzazione chimica – Spettroscopia infrarossa a riflettanza totale attenuata (FTIR-ATR)

La spettroscopia infrarossa a riflettanza totale attenuata (FTIR-ATR) permette di identificare la natura chimica del campione che si vuole analizzare associando ad un determinato numero d'onda, il modo vibrazionale relativo ad un determinato gruppo funzionale. Le analisi sono state effettuate nell'intervallo compreso tra 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} utilizzando un cristallo di diamante. La risoluzione è pari a 4 cm^{-1} e le scansioni effettuate per ogni spettro sono 16. Il macchinario impiegato è il Frontier Spectrofotometer commercializzato da Perkin Elmer.



Figura 2.25: Frontier Spectrofotometer

Tale tecnica è stata usata per caratterizzare i vari strati del facciale filtrante e l'elastico delle mascherine nuove.

2.4.3. Caratterizzazione meccanica – Dinamometro

Le prove meccaniche sono state valutate effettuando prove a trazione con il dinamometro Instron modello 5966.



Figura 2.26: Dinamometro Instron 5966

Lo strumento possiede due traverse, una fissa e l'altra mobile e delle pinze di afferraggio a chiusura a pressione. La velocità di avanzamento della traversa mobile è stata impostata a 1 mm/min, per tutti i provini, nella prima parte della prova per ricavare con precisione il modulo elastico. Una volta superata una deformazione di 0,25% si è incrementata la velocità della traversa mobile portandola a 10 mm/min per i provini di mascherine nuove senza elastico e usate, per portare il provino più velocemente a rottura. Per quanto riguarda le mascherine nuove con elastico, essendo in grado di raggiungere deformazioni anche del 600%, è stato necessario incrementare la velocità della traversa mobile a 50 mm/min al fine di non far durare troppo la prova.

Con il software dello strumento si ottengono le curve sforzo-deformazione caratteristiche del provino analizzato. Inoltre, sono stati estrapolati da tale prova, per ogni provino, i parametri di maggior interesse quali: modulo elastico (MPa), sforzo massimo (MPa) e deformazione a rottura (%).

Prima di iniziare la prova è necessario inserire, nel software, le misure reali relative allo spessore e alla larghezza del provino utilizzando un calibro. Successivamente si può inserire il provino tra le pinze di afferraggio in posizione più verticale possibile. Una volta chiusi gli afferraggi la prova può avere inizio.

Il provino utilizzato per la prova è conforme alla norma ISO527A-5A.

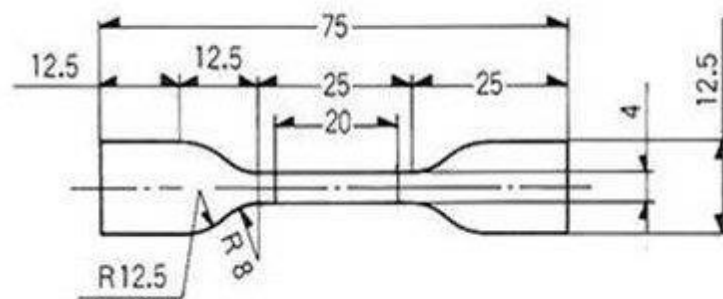


Figura 2.27: Dimensioni provino ISO 527A-5A

2.4.4. Caratterizzazione reologica - Reometro rotazionale e RheoSpin

Reometro rotazionale

Per la caratterizzazione reologica delle varie formulazioni (mascherine nuove con e senza elastico, mascherine usate) si è utilizzato il reometro rotazionale Ares a piatti piani paralleli, commercializzato da TA Instruments, presente in laboratorio. Lo strumento funziona in controllo di deformazione in cui il piatto inferiore è connesso ad un motore, che mette in rotazione il materiale in analisi, imponendone una deformazione. Il piatto superiore invece è collegato ad un trasduttore di forza che misura lo sforzo di taglio causato dalla deformazione del polimero. Infine, attraverso l'equazione del reometro che mette in correlazione il momento torcente con la velocità angolare attraverso le caratteristiche geometriche del sistema di misura, si ottiene un'espressione finale per la viscosità.



Figura 2.28: Reometro rotazionale Ares

Prima di iniziare l'analisi è necessario impostare sul software dello strumento la temperatura a cui si vuole effettuare l'analisi. Una volta raggiunta la temperatura a cui si vuole condurre la prova, si procede con la calibrazione dello zero gap, in cui si abbassa il piatto superiore a

velocità molto bassa fino quando non tocca il piatto inferiore. Successivamente si imposta tale distanza come lo zero del gap e si è pronti per iniziare la prova.

Per la caratterizzazione reologica dei tre materiali (mask_nuove, mask_nuove_elast e mask_usate) sono stati prodotti, mediante pressa a piatti caldi, dei cilindri di diametro 25 mm e spessi 1 mm partendo dal materiale triturato con il Piovan.

Con tale reometro sono state effettuate due prove: strain sweep test e frequency sweep test.

Con lo strain sweep test si sono registrati i moduli G' e G'' in funzione dell'ampiezza della deformazione a temperatura e frequenza fissate (max valore consentito per mettersi nelle condizioni più critiche). Le curve ricavate da tale prova presentano un andamento lineare per bassi valori di ampiezza di deformazione e un andamento decrescere per valori più elevati. La regione, con valori costanti dei moduli in funzione dell'ampiezza di deformazione, determina il campo di viscoelasticità lineare da cui si ricava il valore di deformazione massimo da utilizzare nella successiva prova del frequency sweep test.

Tabella 2.7: Parametri prova dynamic strain sweep test

Prova	Parametro	Valore
Dynamic strain sweep test	Temperatura (°C)	180
	Frequenza (rad/s)	100
	Range deformazione (%)	0.1-100%
	Gap (mm)	variabile
	Punti per decade	5

Successivamente si è effettuata la prova frequency sweep test in cui si mette in relazione G' , G'' e la viscosità con la frequenza, fissando la temperatura e la deformazione (valore ricavato dallo strain sweep test). Le curve sono state acquisite a frequenza decrescente. Tutte le prove sono state effettuate in aria.

Tabella 2.8: Parametri prova frequency sweep test

Prova	Parametro	Valore
Dynamic frequency sweep test	Temperatura (°C)	180
	Deformazione (%)	10
	Range di frequenza (rad/s)	100-0.1
	Gap (mm)	variabile
	Punti per decade	10

Prove di melt strength - RheoSpin

Gli spaghetti relativi alle tre formulazioni, ottenuti utilizzando Thermo Fisher, sono stati stirati impiegando il RheoSpin.

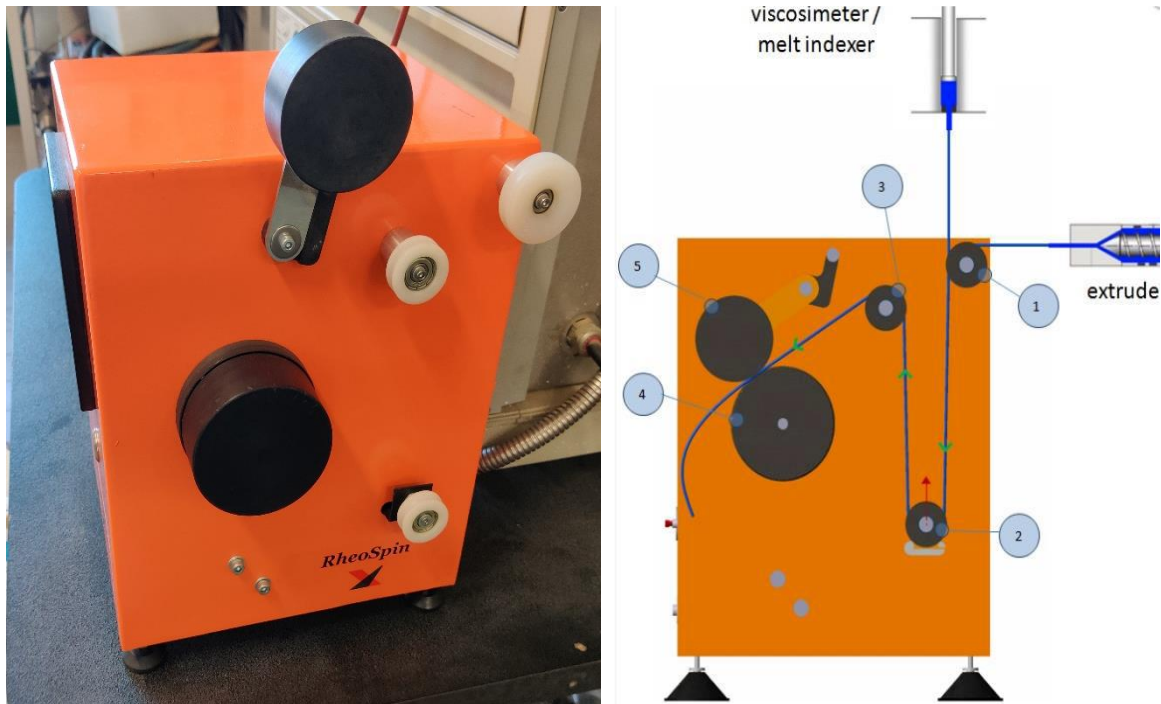


Figura 2.29: RheoSpin [21]

Il RheoSpin è uno strumento che permette la determinazione di caratteristiche elongazionali in condizioni non isoterme come la resistenza allo stiro (Melt Strength, MS) e il rapporto di stiro a rottura (Breaking Stretching Ratio, BSR). MS è la forza agente sul filamento fuso alla rottura. La BSR è il rapporto tra la velocità di stiro a rottura e la velocità di estrusione. In formule:

$$BSR = \frac{V_{rott}}{V_{extr}} = \frac{\pi DN}{V} \quad (2.2)$$

in cui V_{rott} è la velocità di rottura, N è la velocità angolare, D è il diametro della ruota di trazione e V_{extr} è la velocità di uscita dall'estrusore. Il filamento estruso viene guidato attraverso un sistema di carrucole e trascinato da una ruota di trazione (4) avente un diametro di 75 mm. La prima puleggia (1) riceve il filamento di polimero proveniente da estrusori o viscosimetri. La cella di carico (2) presenta un intervallo di misura che varia tra 0,1-100 cN e una sensibilità pari a 0,1 cN. L'estruso polimerico uscente dalla testa del Thermo Fischer viene portato fino alla puleggia 4, passando per la cella di carico. Una volta fissato il filamento alla puleggia 4, tramite nastro adesivo, si fa partire la prova a velocità crescente. La prova termina non appena il filamento si rompe.

I valori di MS e BSR sono utilizzati per valutare le capacità di un polimero fuso per il suo utilizzo in processi di filatura (spinning) e/o per operazioni di filmatura per soffiaggio (film blowing). Di fatto, per operazioni di filatura o per la produzione di film sottili attraverso filmatura per soffiaggio sono necessari valori elevati di BSR, mentre per la produzione di film spessi sono richiesti alti valori di MS. [21]

2.4.5. Caratterizzazione morfologica – SEM

Gli estrusi prodotti tramite l'estrusore bivate Thermo Fischer sono stati successivamente caratterizzati sfruttando la microscopia elettronica a scansione (SEM). Tale microscopia permette di caratterizzare il campione in analisi, al fine di ottenere informazioni composizionali e morfologiche.

Il microscopio utilizzato per l'analisi è il modello EVO 15, prodotto da Zeiss.



Figura 2.30: SEM EVO 15

Il principio di funzionamento si basa sull'impiego di un fascio elettronico (electron gun) avente energia dell'ordine dei KeV, che viene generato per effetto termoionico da un filamento generalmente di tungsteno (W) o da un monocristallo di esaboruro di lantanio (LaB_6). Tale fascio viene successivamente collimato e focalizzato tramite lenti elettromagnetiche e, una volta attraversato un sistema di deflessione a spirale, effettua una scansione puntuale della superficie.

L'interazione del fascio di elettroni con la superficie genera differenti tipologie di segnale che si possono suddividere in:

- Elettroni secondari (SE): provengono dai primi strati della superficie (pochi nm) e sono generati a seguito di urti anelastici tra elettroni del fascio con quelli del campione. Hanno energie inferiori a 50 eV e forniscono informazioni sulla topografia della superficie del campione;
- Elettroni retrodiffusi (BSE): provengono da strati profondi fino a 100 nm e sono generati in seguito ad urti elastici tra elettroni del fascio con quelli del campione. Hanno energie superiori agli elettroni secondari (superiori a 50 eV) e forniscono informazioni composizionali del campione;

- Elettroni Auger (AE): provengono dai primissimi strati della superficie (4-50 Å). L'emissione di SE e BSE lascia libera una shell che può venire colmata da elettroni provenienti da shell superiori. L'energia liberata da tale transizione può essere acquisita da elettroni appartenenti a shell superiori per emettere AE. Hanno energie comprese tra 50 eV e 2 KeV e forniscono informazioni sulla composizione.
- Raggi X: provengono da tutta la zona di interazione, che si crea nel momento in cui il fascio elettronico interagisce con il campione, fino a profondità di qualche μm . A seguito dell'emissione di SE e BSE, gli elettroni provenienti da shell superiori riempiono livelli a più bassa energia e l'energia liberata da tale transizione genera l'emissione di raggi X. Alcuni di questi raggi X possono inoltre interagire con la materia intorno, per generare raggi X per fluorescenza. Hanno energie intorno a 1 KeV e forniscono informazioni sulla composizione.

Agli estrusi, tramite l'impiego di azoto liquido, è stata eseguita una frattura fragile per permettere l'analisi al microscopio e successivamente sono stati posizionati su supporti adesivi e fissati con scotch di alluminio.



Figura 2.31: Estrusi posizionati su supporti per l'analisi SEM

Infine è stata eseguita la metallizzazione depositando uno strato di oro per ottenere una superficie più conduttiva ed evitare l'accumulo di cariche.

3. Risultati e discussione

3.1. Prove di caratterizzazione

Per l'analisi dei materiali presenti all'interno delle mascherine nuove e usate, sono state effettuate prove di caratterizzazione chimica (FTIR-ATR), termica (DSC, TGA), reologica (reometro rotazionale e Rheospin) e morfologica (SEM).

3.1.1. Spettroscopia infrarossa a riflettanza totale attenuata (FTIR-ATR)

Con l'analisi ATR si è voluto caratterizzare in modo più approfondito le mascherine nuove, in particolare, sono stati raccolti gli spettri ATR dei vari strati che compongono il facciale filtrante e dell'elastico (sia bordo che tessuto).

Nella **Figura 3.1** viene mostrato lo spettro ATR relativo al primo strato della mascherina.

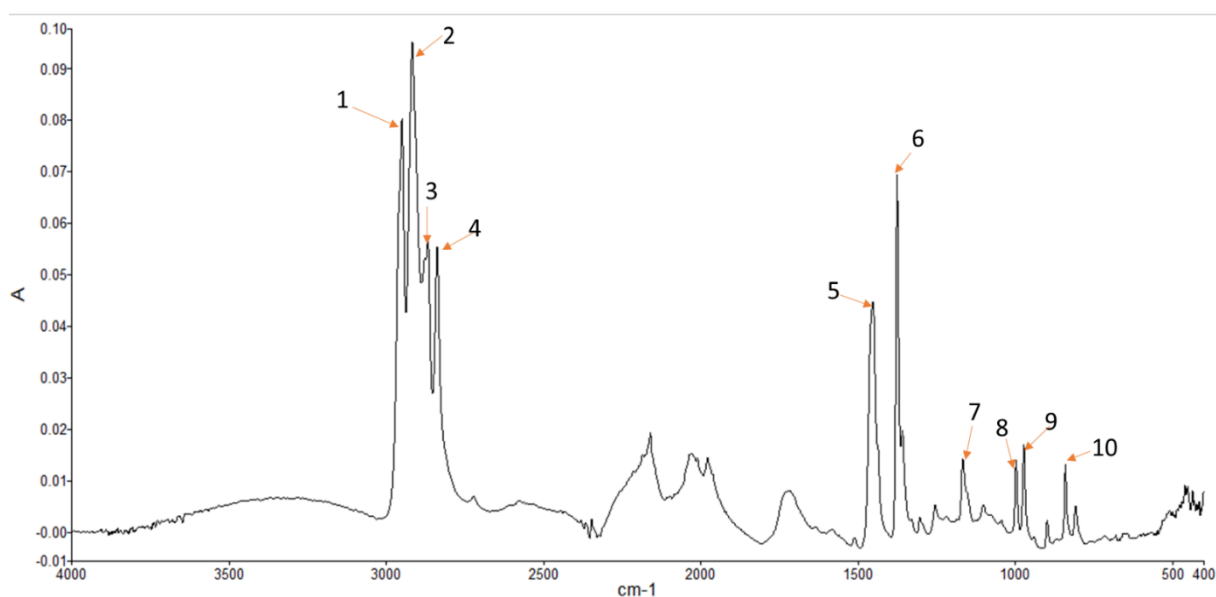


Figura 3.1: Spettro ATR relativo a mask_strato 1

Confrontando i relativi picchi con quello che è presente in letteratura, è possibile dimostrare che tale spettro sia relativo al PP. [\[22\]](#)

I picchi, le corrispondenti lunghezze d'onda e le relative attribuzioni sono riportati in **Tabella 3.1**.

Tabella 3.1: Numero identificativo del picco; Lunghezza d'onda; Modo vibrazionale e gruppo funzionale a cui è stato attribuito il segnale; per lo spettro IR-ATR relativo a mask_strato1 [22]

Numero identificativo del picco	Lunghezza d'onda (cm ⁻¹)	Modo vibrazionale e gruppo funzionale
1	2950	Stretching del legame C-H dei gruppi CH ₃
2	2917	Stretching del legame C-H dei gruppi CH ₂
3	2868	Stretching del legame C-H dei gruppi CH ₃
4	2838	Stretching del legame C-H dei gruppi CH ₂
5	1452	Bending del legame C-H del CH ₂
6	1376	Bending del legame C-H del CH ₃
7	1167	Stretching C-C + rocking C-H del CH ₃
8	997	Rocking C-H dei gruppi CH ₃
9	972	Stretching C-C + rocking CH ₃
10	840	Rocking dei C-H dei gruppi CH ₂

Successivamente sono stati analizzati gli spettri relativi agli altri due strati che costituiscono le mascherine nuove, mettendoli a confronto con il primo.

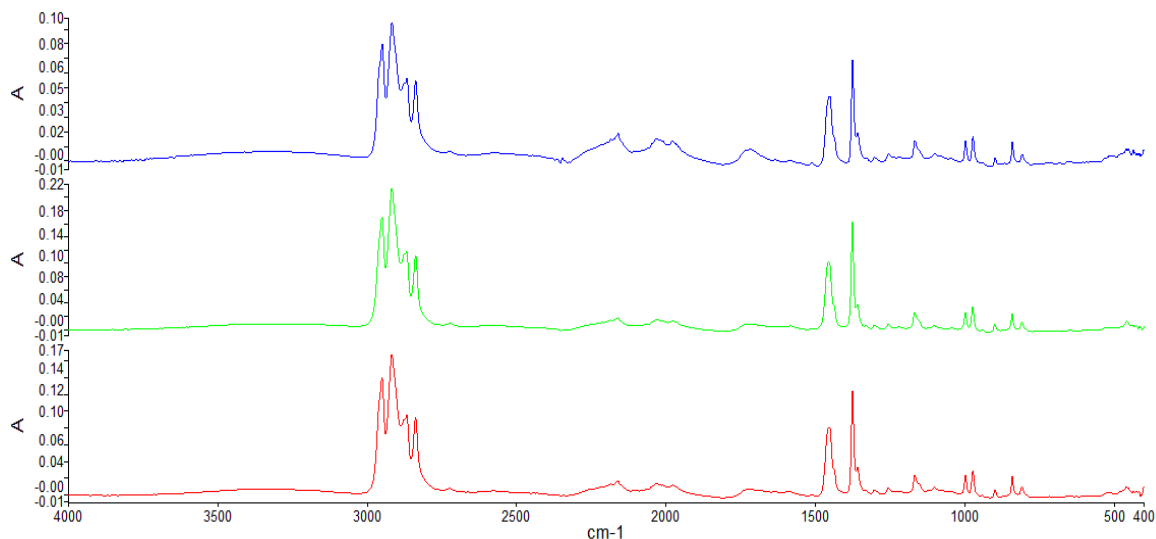


Figura.3.2: Confronto spettri ATR relativi a mask_strato1(blu), mask_strato2 (verde) e mask_strato3 (rosso)

Comparando i tre spettri relativi ai tre strati si sono notate corrispondenze con i vari segnali precedentemente analizzati (Tabella 3.1). Si può quindi affermare che tutti gli strati che compongono il facciale sono in PP.

Per la caratterizzazione degli elastici sono stati acquisiti gli spettri relativi alla parte del bordo e del tessuto, differenziando parte interna (a contatto con l'orecchio) e parte esterna (verso l'esterno), effettuando acquisizioni in più punti per ciascuna di essa. In particolare, sono stati presi tre punti per la parte del tessuto e due punti per il bordo dell'elastico.

Qualitativamente l'elastico presenta un comportamento di tipo elastomerico che verrà preso in considerazione nel momento in cui si eseguirà il compound.

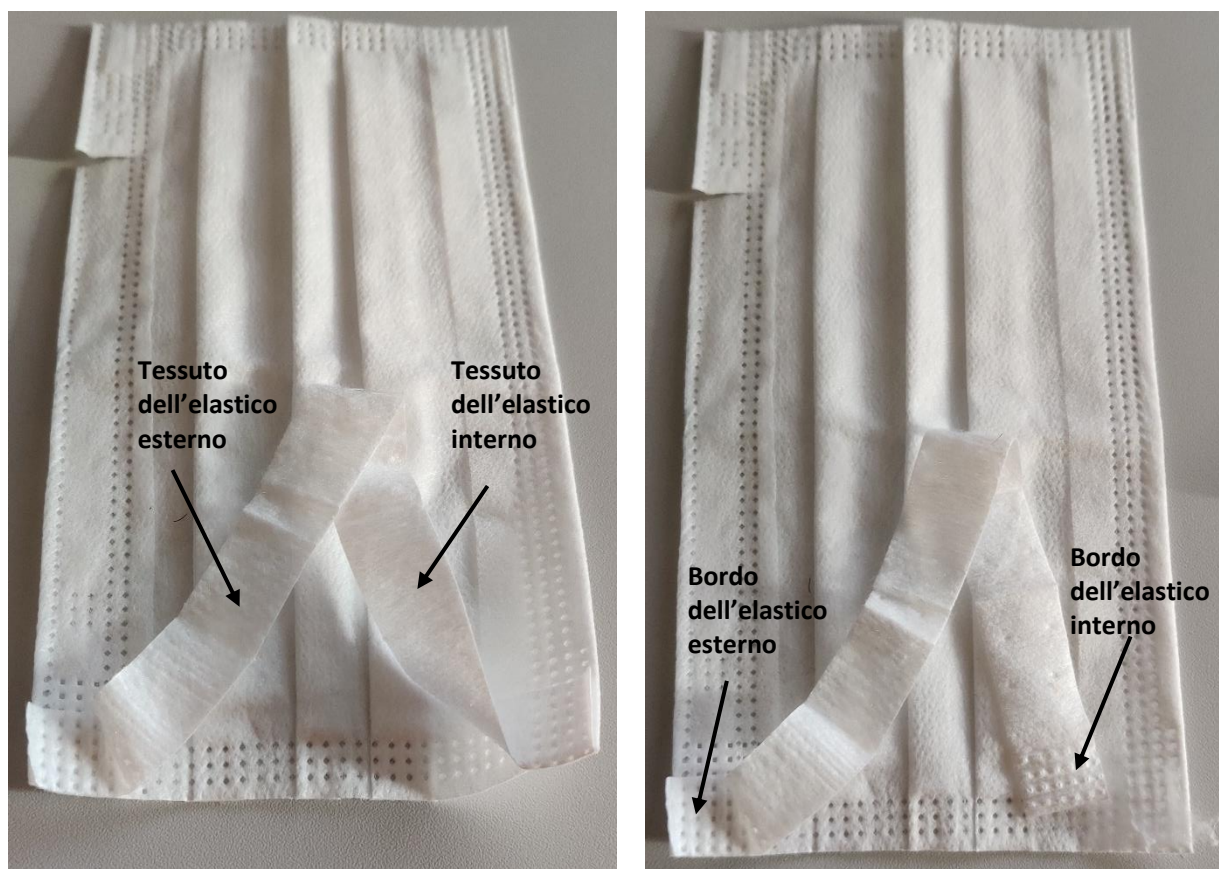


Figura 3.3: Tessuto e bordo dell'elastico delle mascherine nuove.

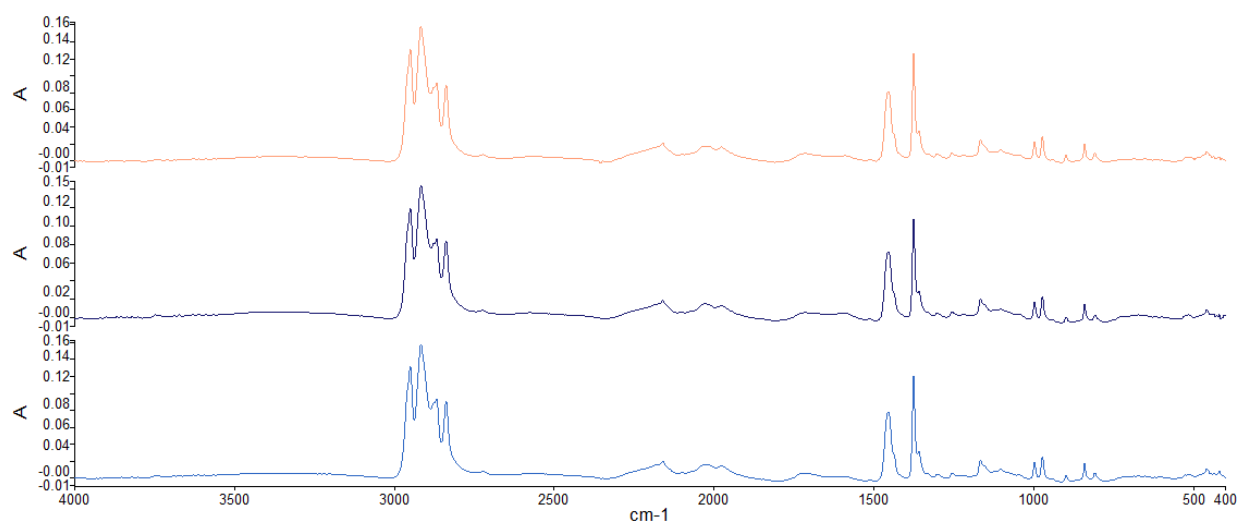


Figura 3.4: Spettri ATR relativi a tre punti del tessuto dell'elastico (strato interno)

Tali spettri risultano essere compatibili con quelli relativi agli strati costituenti il facciale filtrante delle mascherine. Si può quindi affermare la presenza di PP anche nello strato interno del tessuto dell'elastico. [\[1\]](#)

In seguito, è stata effettuata la caratterizzazione del tessuto dell'elastico (strato esterno).

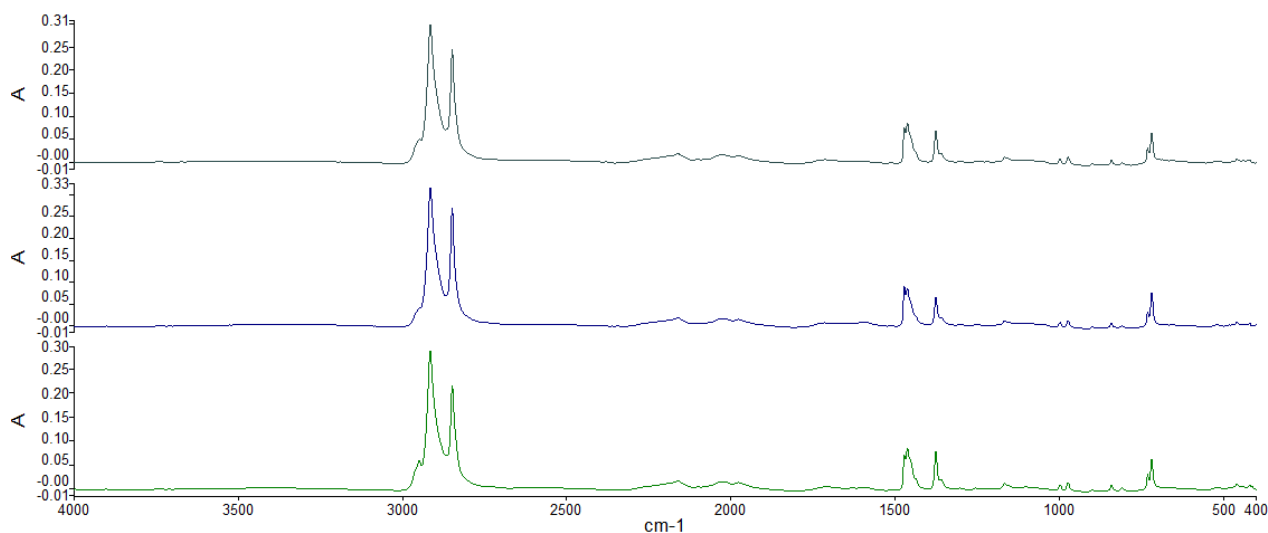


Figura 3.5: Spettri ATR relativi a tre punti del tessuto dell'elastico (strato esterno)

Essendo tali spettri diversi da quelli analizzati precedentemente, si è effettuata una caratterizzazione specifica.

Confrontando tale spettro con quelli presenti in letteratura, si è potuto dimostrare la presenza di PE nella parte esterna del tessuto dell'elastico. [\[23\]](#)

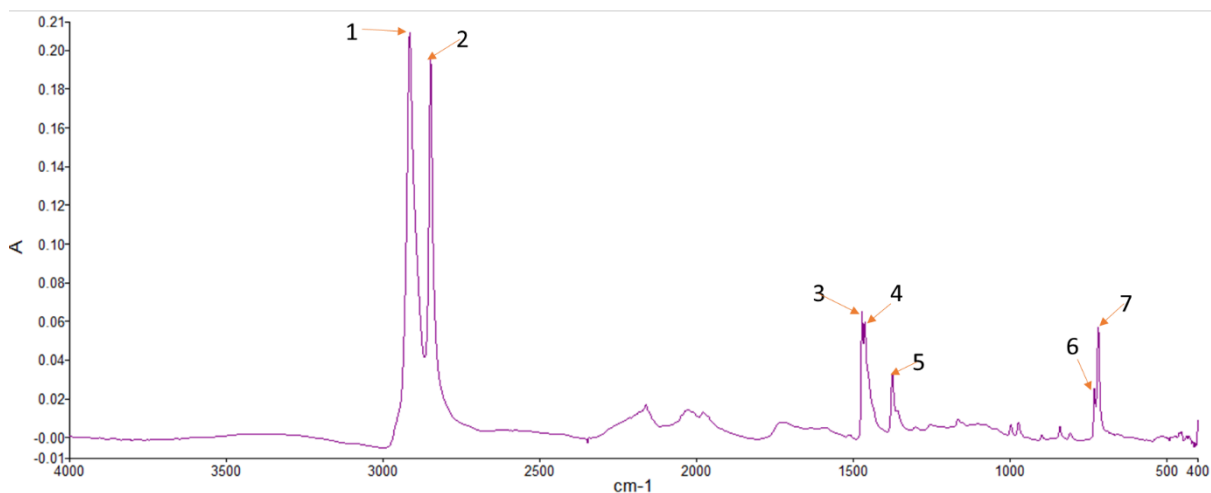


Figura 3.6: Spettro ATR relativo al tessuto dell'elastico (strato esterno)

I picchi, le corrispondenti lunghezze d'onda e le relative attribuzioni sono riportati in Tabella 3.2.

Tabella 3.2: Numero identificativo del picco; Lunghezza d'onda; Modo vibrazionale e gruppo funzionale a cui è stato attribuito il segnale; per lo spettro IR-ATR del tessuto dell'elastico [23]

Numero identificativo del picco	Lunghezza d'onda (cm ⁻¹)	Modo vibrazionale e gruppo funzionale
1	2915	Stretching simmetrico CH ₂
2	2848	Stretching simmetrico CH ₂
3	1472	Bending del CH ₂
4	1463	Bending del CH ₂
5	1375	Bending del CH ₃
6	730	Rocking del CH ₂
7	718	Rocking del CH ₂

In un secondo momento, sono stati acquisiti gli spettri relativi al bordo dell'elastico, sia interno che esterno.

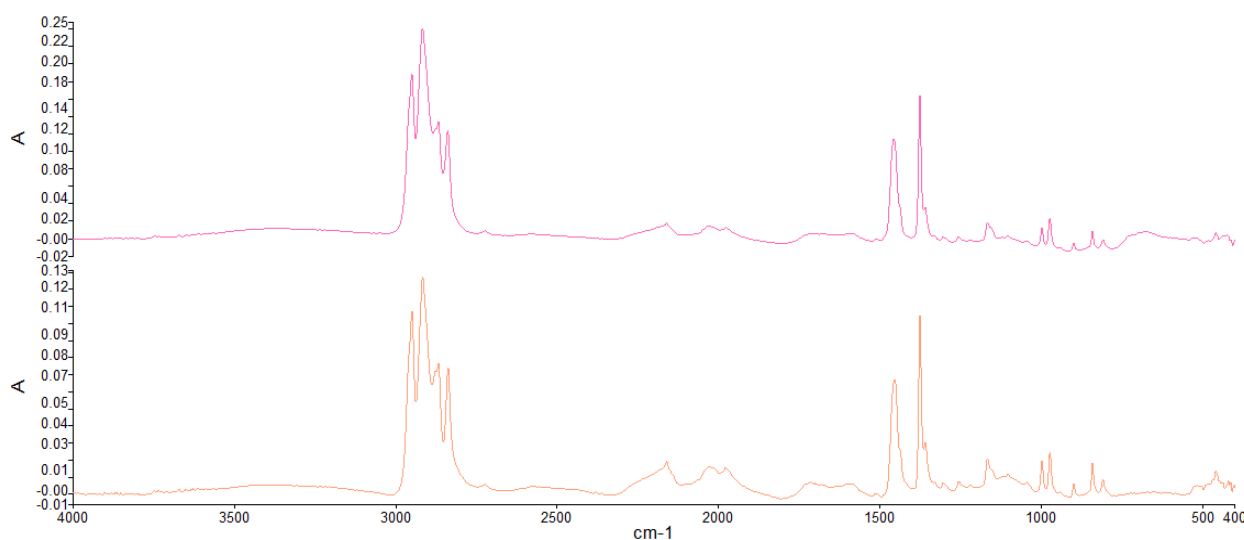


Figura 3.7: Spettri ATR relativi a due punti del bordo dell'elastico (strato interno)

Dall'analisi di tali spettri si può dimostrare che vi sia la presenza di PP nello strato interno del bordo dell'elastico. [22]

Infine, è stata effettuata la caratterizzazione dello strato esterno dell'elastico.

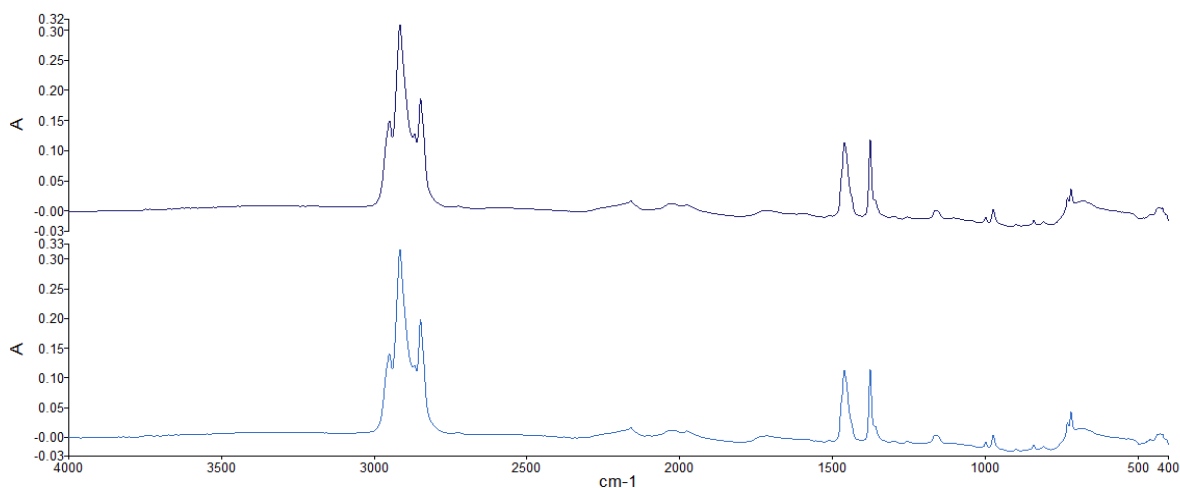


Figura 3.8: Spettri ATR relativi a due punti del bordo dell'elastico (strato esterno)

Gli spettri ottenuti sono risultati essere completamente differenti rispetto a quelli analizzati in precedenza. È stata quindi necessaria un'analisi più approfondita, prendendo in considerazione uno dei due spettri acquisiti.

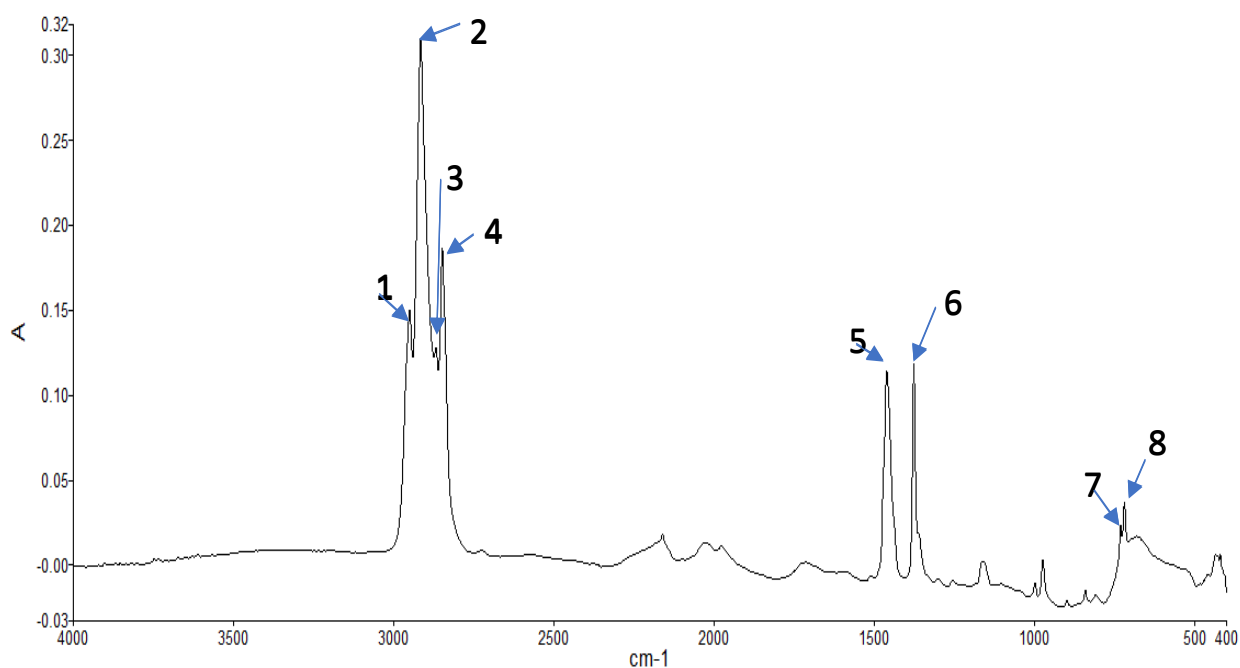


Figura 3.9: Spettro ATR relativo al bordo dell'elastico (strato esterno)

Analizzando tale spettro e confrontandolo con quelli presenti nel lavoro di Rosales et al. [3] si può presumere la presenza sia di PP che di LLDPE.

I picchi, le corrispondenti lunghezze d'onda e le relative attribuzioni sono riportati in Tabella

Tabella 3.3: Numero identificativo del picco; Lunghezza d'onda; Modo vibrazionale e gruppo funzionale a cui è stato attribuito il segnale; per lo spettro IR-ATR del bordo dell'elastico (strato esterno) [24]

Numero identificativo del picco	Lunghezza d'onda (cm^{-1})	Modo vibrazionale e gruppo funzionale	Materiale
1	2950	Stretching del legame C-H dei gruppi CH_3	PP
2	2917	Stretching del legame C-H dei gruppi CH_2	PP, LLDPE
3	2868	Stretching del legame C-H dei gruppi CH_3	PP
4	2848	Stretching simmetrico CH_2	PP, LLDPE
5	1463	Bending del CH_2	PP, LLDPE
6	1376	Bending del legame C-H del CH_3	PP
7	730	Rocking del CH_2 (fase cristallina)	LLDPE
8	718	Rocking del CH_2 (fase amorfa)	LLDPE

Per concludere è stato effettuato un trattamento in stufa della mascherina (solo facciale filtrante) a 60°C per 1 ora e successivamente si sono comparati gli spettri prima e dopo il trattamento.

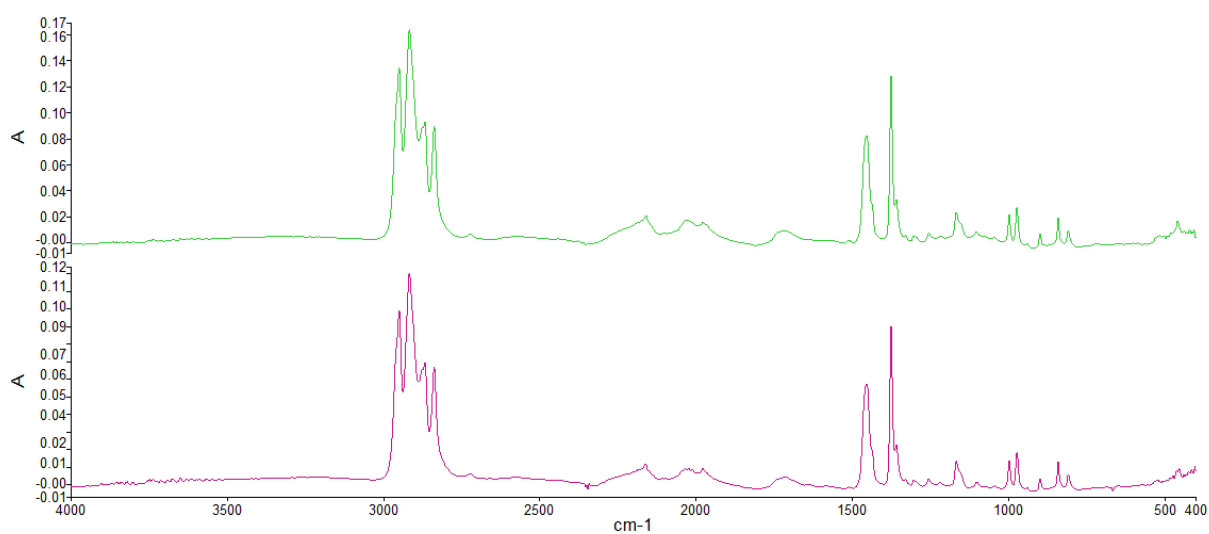


Figura 3.10: Spettri ATR relativi a mask_strato1 prima (verde) e dopo (fucsia) il trattamento in stufa

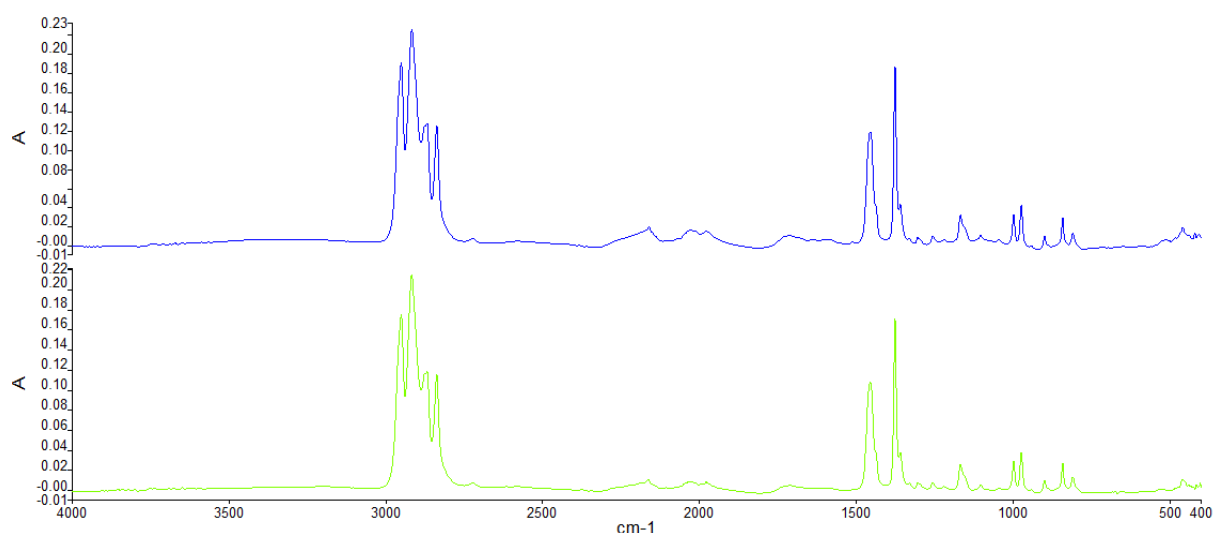


Figura 3.11: Spettri ATR relativi a mask_strato2 prima (blu) e dopo (verde) il trattamento in stufa

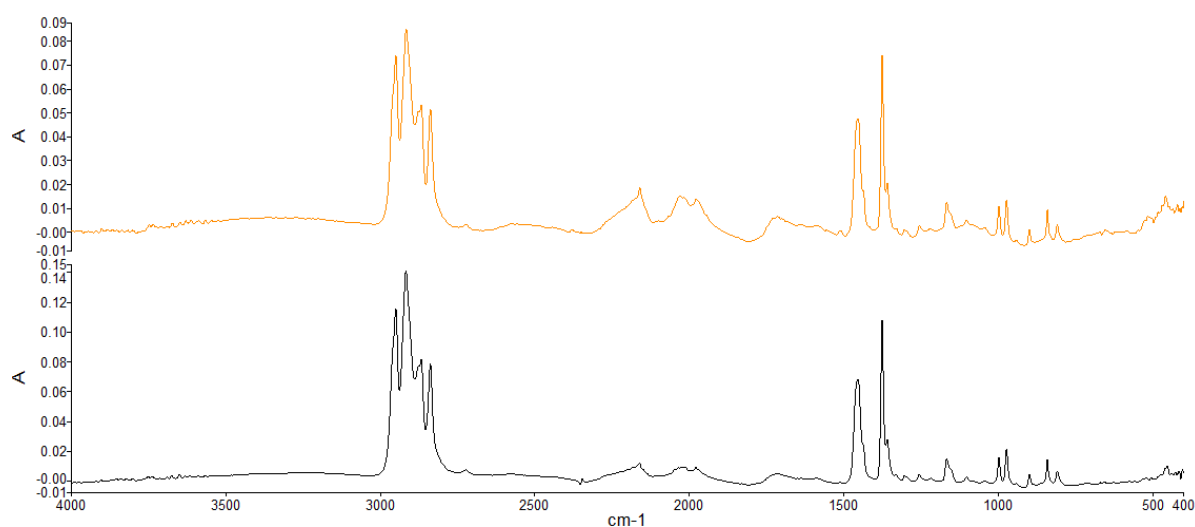


Figura 3.12: Spettri ATR relativi a mask_strato3 prima (arancione) e dopo (nero) il trattamento in stufa

Per verificare se c'è stato desorbimento di molecole di acqua è stato effettuato un confronto in assorbanza tra i picchi a 1376 cm^{-1} (relativo al CH_3) e 2160 cm^{-1} (relativo alle molecole di acqua) prima e dopo il trattamento in stufa.

Tabella 3.4: Rapporto tra i valori di assorbanza relativi ai picchi a 1376 cm^{-1} e 2160 cm^{-1} prima e dopo il trattamento in stufa

	Rapporto assorbanza picchi a 1376 cm^{-1}	Rapporto assorbanza picchi a 2160 cm^{-1}
mask_strato 1	1.4	2
mask_strato1_stuf		
mask_strato 2	1.1	2
mask_strato2_stuf		
mask_strato 3	0.6	2
mask_strato3_stuf		

Dalla

Tabella 3.4 si può notare come il valore in assorbanza del picco a 2160 cm^{-1} sia dimezzato dopo il trattamento in stufa, dimostrando che c'è stato un desorbimento di acqua dalla mascherina. Il valore in assorbanza del picco a 1376 cm^{-1} infatti rimane costante prima e dopo il trattamento in stufa dal punto di vista chimico e le sue variazioni sono dovute alle variazioni “intrinseche” della misura (punto di indagine, pressione del cristallo, energia dello strumento).

3.1.2. Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

Le analisi DSC (1° riscaldamento) sono state effettuate sui tre strati del facciale filtrante e sull'elastico delle mascherine nuove.

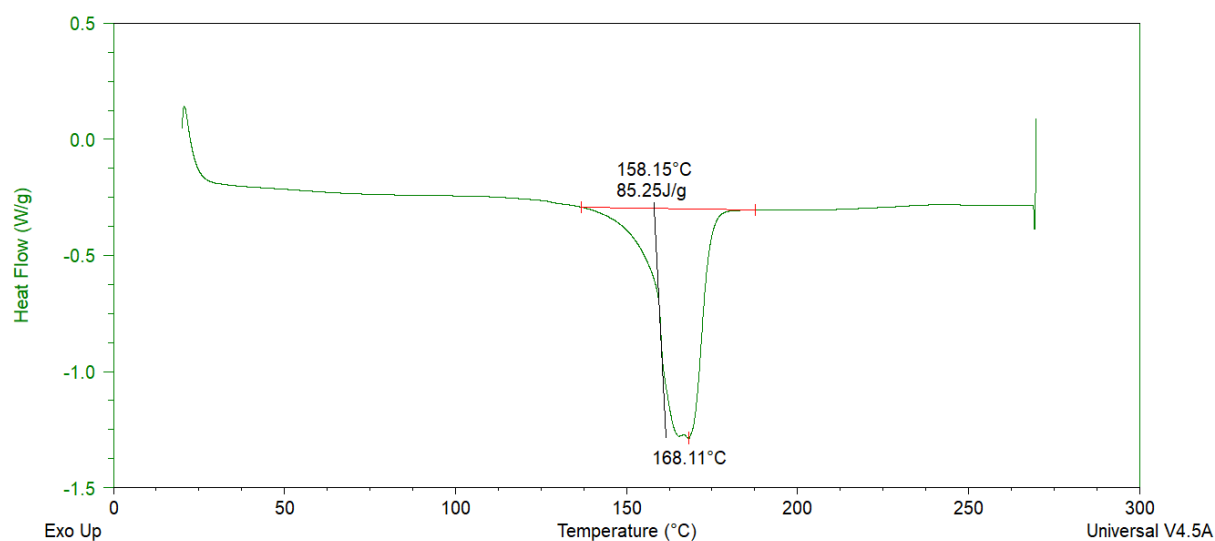


Figura 3.13: Risultati dell'analisi DSC su mask_strato1

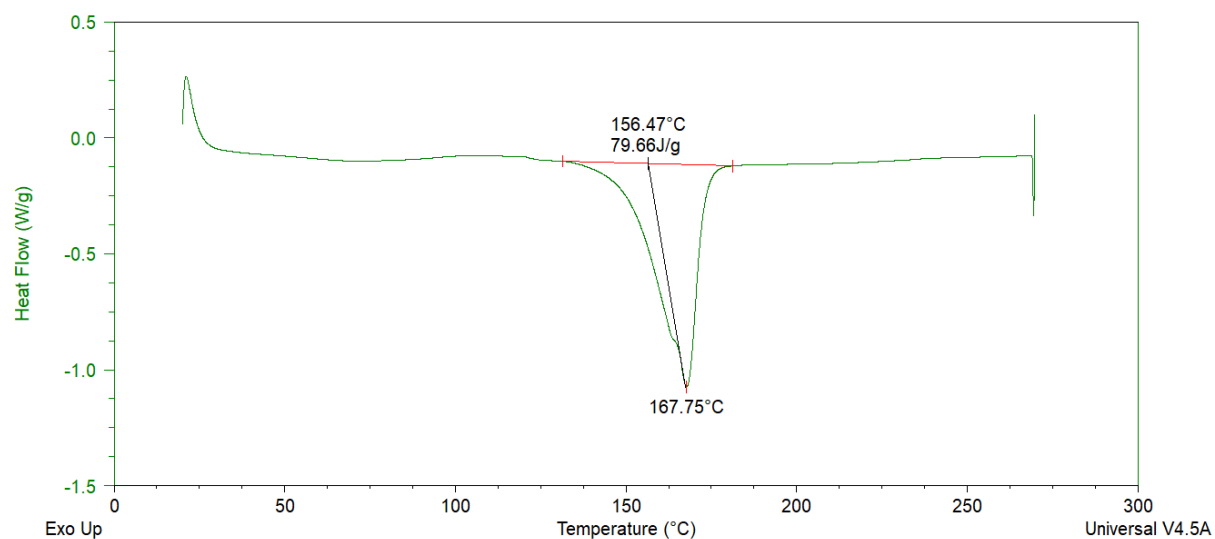


Figura 3.14: Risultati dell'analisi DSC su mask_strato2

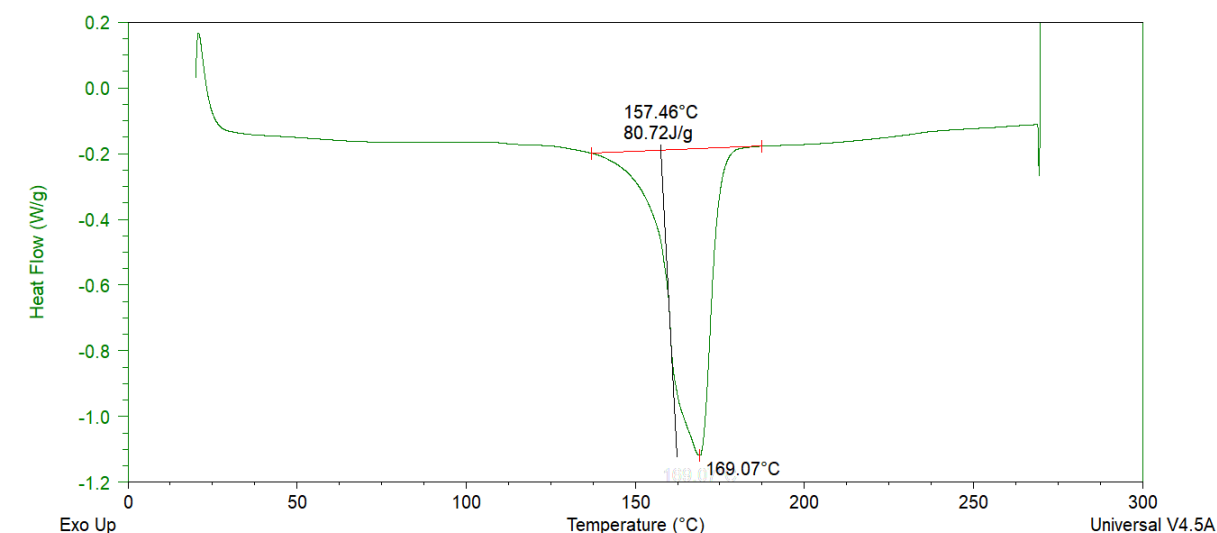


Figura 3.15: Risultati dell'analisi DSC su mask_strato3

Tabella 3.5: Valori ricavati dall'analisi DSC per i tre strati della mascherina

Campione	T Fusione (°C)	Entalpia di fusione (J/g)	χ Cristallinità (%)
Mask_strato1	168	85	41
Mask_strato2	168	80	39
Mask_strato3	169	81	39

Confrontando i tre strati della mascherina è possibile apprezzare come il picco di fusione assuma un valore tra 168 e 169 °C. Queste temperature sono comparabili con quelle del PP. [\[14\]](#)

Successivamente si è effettuata la caratterizzazione dell'elastico delle mascherine.

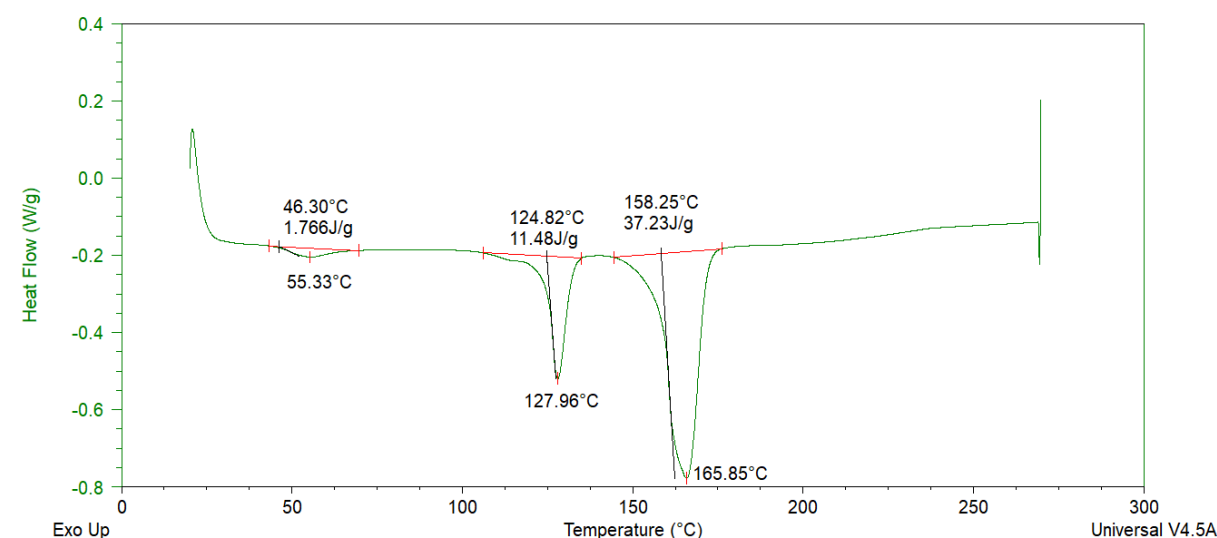


Figura 3.16: Risultati dell'analisi DSC sull'elastico della mascherina

Tabella 3.6: Valori ricavati dall'analisi DSC per l'elastico della mascherina

Elastico mascherina	T Fusione (°C)	Entalpia di fusione (J/g)
Picco 1	55	1.77
Picco 2	128	11.48
Picco 3	166	37.23

Dalla DSC dell'elastico è possibile osservare la presenza di tre picchi di fusione. In particolare, vi è un primo picco alla temperatura di 55°C che potrebbe essere relativo a prodotti cerosi presenti all'interno della mascherina. [25]

Il secondo picco alla temperatura di 128°C è relativo al PE. [13]

Il terzo picco alla temperatura di 166 °C è relativo al PP. [14]

3.1.3. Analisi termogravimetrica (TGA)

Con tale analisi sono state raccolte le curve TGA relative all'elastico (bordo e tessuto) e al primo strato della mascherina in atmosfera d'azoto.

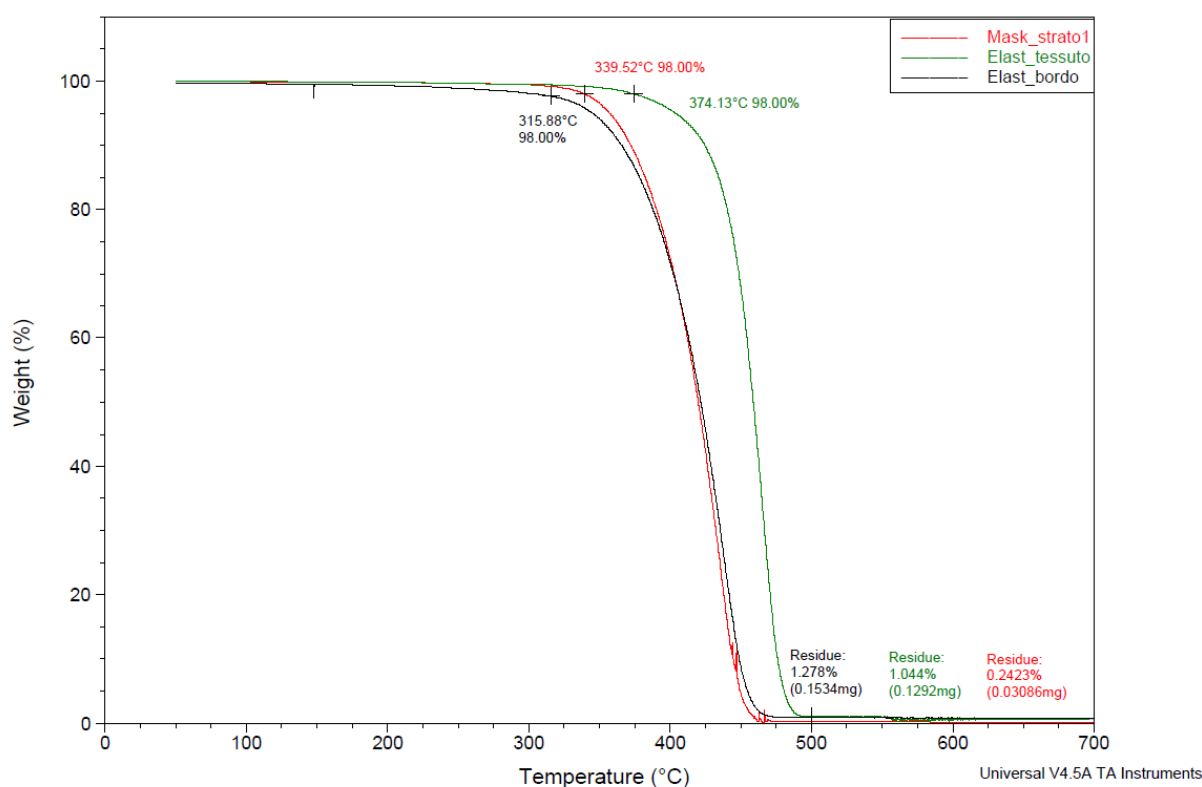


Figura 3.17: Curve TGA relative a mask_strato1, elast_bordo, elast_tessuto

Dalle analisi TGA si sono estrapolati i valori relativi alla temperatura di onset (presa per un valore di perdita di peso pari al 98%), temperatura di massima degradazione (derivata della curva rispetto alla temperatura) e al residuo percentuale alla temperatura di 500°C.

Tabella 3.7: Valori ricavati dall'analisi TGA

Campione	T Onset (°C)	T Max degradazione (°C)	Residuo percentuale (%) a 500°C
Elast_bordo	316	438	1.37
Mask_strato1	340	435	0.24
Elast_tessuto	374	465	1.01

Dalla Tabella 3.7 si può notare come il valore della temperatura di onset di mask_strato1 sia compreso tra quelli di elast_bordo ed elast_tessuto. Sapendo che il primo strato delle mascherine è costituito da PP, si può pensare che tale differenza di temperatura di onset sia dovuta ad un differente quantitativo di PE presente all'interno di elast_bordo ed elast_tessuto.

3.1.4. Reometro rotazionale a piatti piani paralleli

Per la caratterizzazione reologica dei tre materiali (mask_nuove, mask_nuove_elast e mask_usate) sono stati prodotti, mediante pressa a piatti caldi, dei cilindri di diametro 25 mm e spessi 1 mm, partendo dal materiale triturato con il Piovan.



Figura 3.18: Cilindri pressati per la caratterizzazione reologica

Successivamente è stata effettuata la caratterizzazione reologica impiegando il reometro rotazionale Ares presente in laboratorio. Sono state riportate le curve relative alla viscosità in funzione della frequenza per le tre formulazioni.

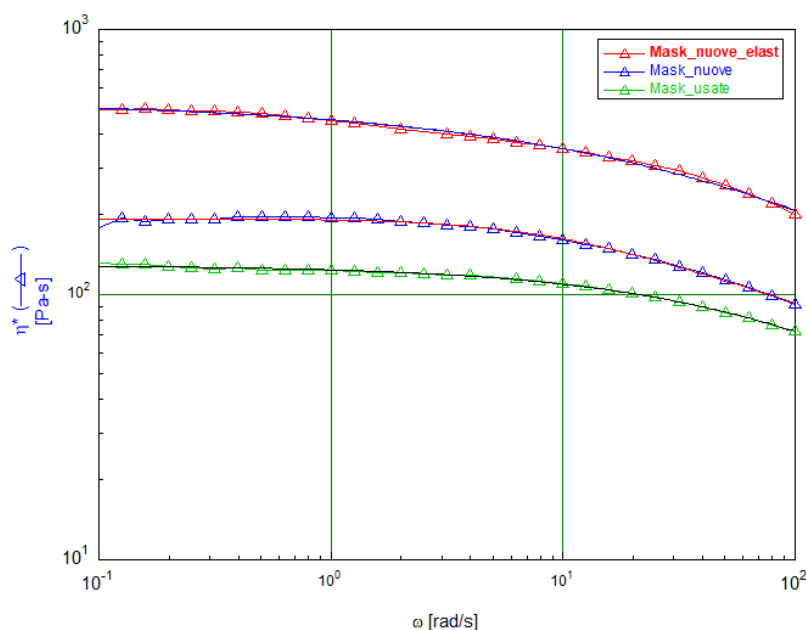


Figura 3.19: Curve reologiche relative alla viscosità in funzione della frequenza per le tre differenti formulazioni

Su tali curve si è stato eseguito un fit usando il modello di Carreau la cui equazione si dimostra essere:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0 [1 + (\lambda\dot{\gamma})^2]^{\frac{n-1}{2}}$$

(3.1)

In cui:

- η_0 : zero-shear viscosity
- n : coefficiente power-law che indica la pendenza della zona di shear thinning
- λ : tempo di rilassamento

Tabella 3.8: Parametri fit mask_nuove_elast

Campione	Parametro	Valore
Mask_nuove_elast	η_0 (Pa*s)	533
	n	0.33
	λ (s)	0.01
	R^2	0.9960

Tabella 3.9: Parametri fit mask_nuove_senza_elast

Campione	Parametro	Valore
Mask_nuove_senza_elast	η_0 (Pa*s)	192
	n	0.71
	λ (s)	0.12
	R^2	0.9868

Tabella 3.10: Parametri fit mask_usate

Campione	Parametro	Valore
Mask_usate	η_0 (Pa*s)	128
	n	0.41
	λ (s)	0.01
	R^2	0.9927

Dal fitting è stato ricavato il valore di η_0 che risulta essere molto più elevato per le mascherine nuove con elastico rispetto alle mascherine nuove ed usate. La differenza tra i valori η_0 relativi alle mascherine nuove senza elastico e alle mascherine usate è risultata essere non troppo elevata considerando che le ultime hanno già subito almeno un utilizzo. A seconda del valore di viscosità è possibile scegliere il materiale che meglio si presta ad una determinata lavorazione. In particolare, per l'estrusione si richiede al polimero un elevato valore di η_0 e un comportamento di shear thinning accentuato. Tra le varie formulazioni, le mascherine nuove con elastico hanno presentato un η_0 compatibile con tale lavorazione, ma una zona di shear thinning meno accentuata. Il miglior compromesso potrebbero essere le mascherine nuove senza elastico che, seppur avendo una η_0 non così elevata come le mascherine con elastico, presentano una zona di shear thinning più marcata.

3.1.5. Prove di melt strength (MS) e di breaking stretching ratio (BSR)

L'estruso delle tre formulazioni, in uscita dal Thermo Fischer, è stato stirato mediante Rheospin, a velocità crescente, al fine di estrapolare la velocità a rottura e la forza a rottura (melt strength).

Tabella 3.11: Risultati Rheospin relativi a forza media, MS e velocità a rottura per le tre formulazioni

Campione	Forza media (cN)	MS (cN)	Velocità a rottura (rpm)
Mask_nuove_con_elast	1.1	1.4	181
Mask_nuove_senza_elast	0.9	1.1	152
Mask_usate	0.4	0.8	91

Dalla Tabella 3.11 si può notare come le mascherine nuove con elastico, presentino una velocità a rottura e un melt strength più elevato rispetto alle altre due formulazioni, grazie alla presenza dell'elastico che permette all'estruso di essere stirato a più elevate velocità. Le mascherine usate presentano valori di forza media, MS e velocità a rottura nettamente inferiori rispetto alle altre due formulazioni che si possono attribuire alla presenza di impurezze derivanti dall'utilizzo. Utilizzando i valori in **Tabella 3.11**, si è ricavato il BSR.

Tabella 3.12: Valori di velocità a rottura, velocità estrusore e BSR per le tre formulazioni

Campione	Velocità a rottura (rpm)	Velocità estrusore (rpm)	BSR
Mask_nuove_con_elast	181	50	3.62
Mask_nuove_senza_elast	152	50	3.04
Mask_usate	91	50	1.82

Dalla Tabella 3.12 si può notare come le mascherine nuove con elastico presentino un valore di BSR più elevato rispetto alle mascherine nuove senza elastico ed alle mascherine usate. In generale, tanto più sono elevati i valori di MS e BSR, tanto più il materiale polimerico può essere sottoposto efficacemente a flusso elongazionale non isoterma.

3.1.1. Microscopio elettronico a scansione (SEM)

I filamenti di estruso provenienti dall'estrusore sono stati spezzati mediante frattura fragile con azoto liquido e successivamente metallizzati con oro, al fine di poter effettuare la caratterizzazione morfologica. Di seguito le immagini SEM relative alle tre formulazioni ad un ingrandimento di 10000x.

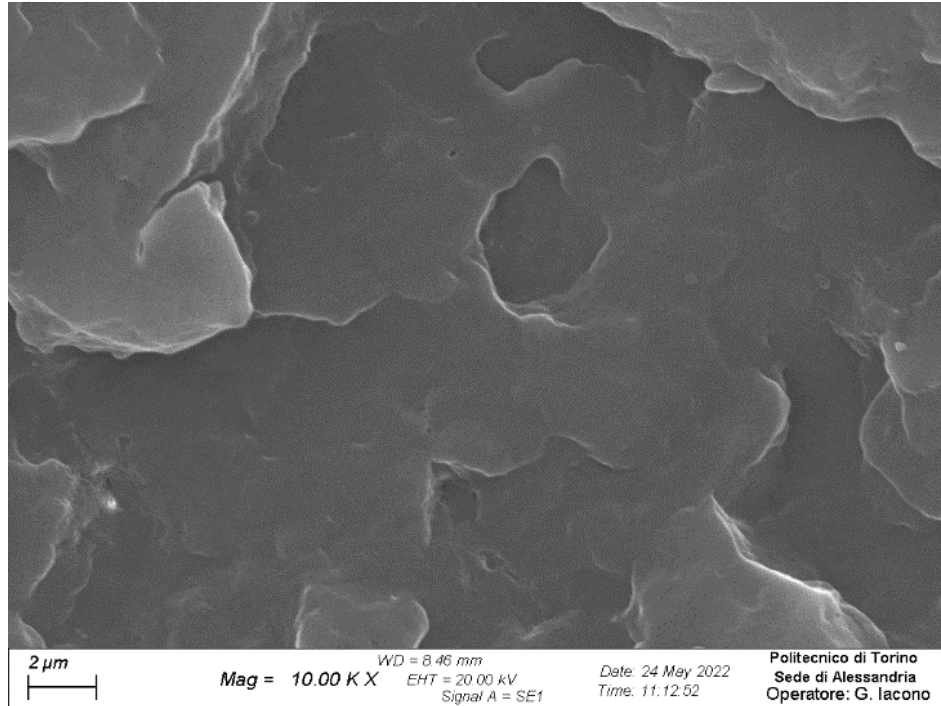


Figura 3.20: Immagine SEM relativa alle mascherine nuove senza elastico

Dalla

Figura **3.20** si può notare come vi sia qualche agglomerato nanometrico bianco che può essere relativo al PE presente negli elastici che è rimasto adeso, nonostante la rimozione degli stessi.

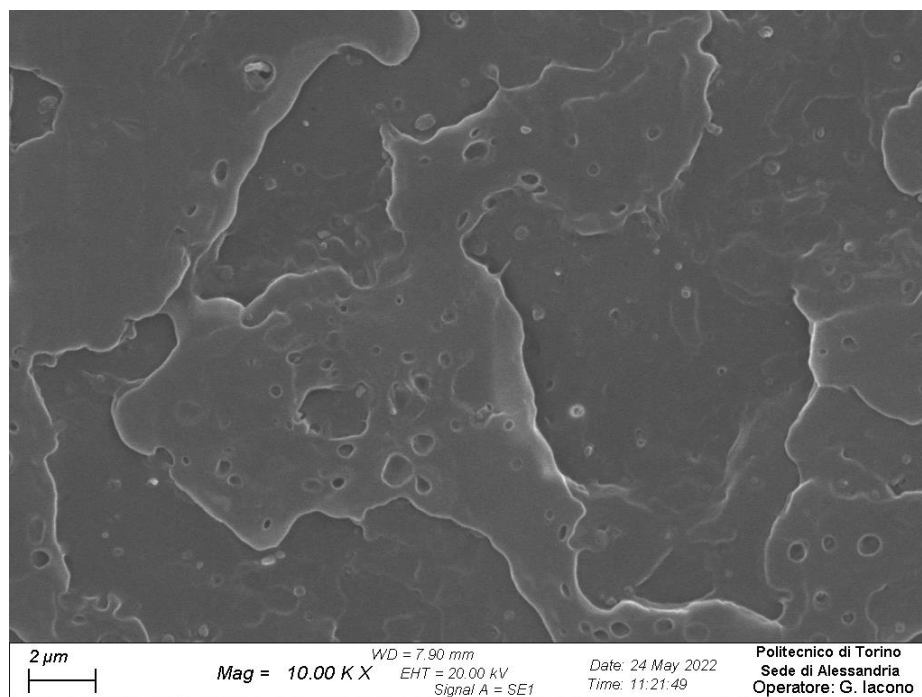


Figura 3.21: Immagine SEM relativa alle mascherine nuove con elastico

Nella

Figura 3.21 si può notare come vi sia la presenza di diversi domini appartenenti al PE presente nell'elastico delle mascherine. Le dimensioni di questi sono mediamente inferiori al micron. Inoltre, si notano parecchi vuoti dovuti al PE che si è staccato dalla matrice di PP.

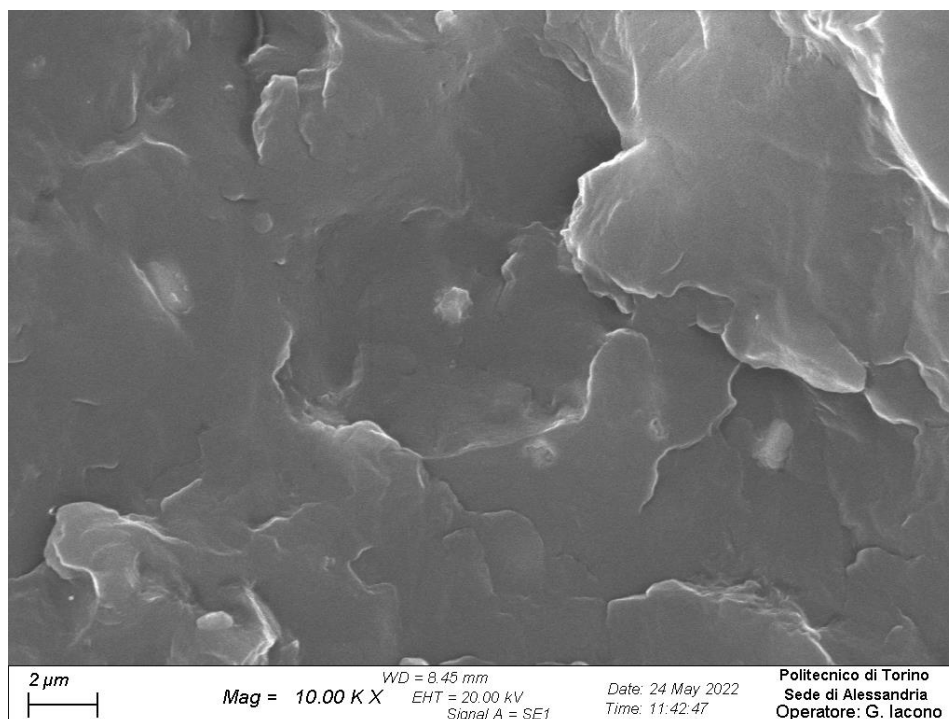


Figura 3.22: Immagine SEM relativa a mascherine usate

Nella

Figura 3.22 si può notare come vi siano agglomerati bianchi di dimensione micrometrica dovuti ad una possibile presenza di carica nelle mascherine usate.

Anche dall'immagine SEM acquisita con elettroni retrodiffusi si può apprezzare la presenza di puntini bianchi aventi dimensione di pochi micrometri, associabili ad un riempitivo.

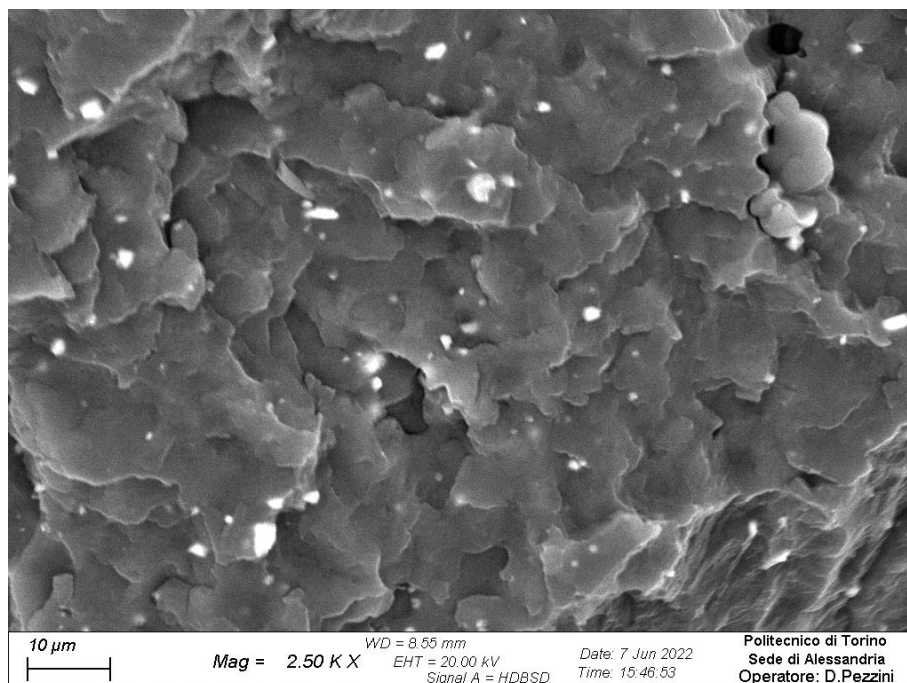


Figura 3.23: Immagine SEM-BSD relativa a mascherine usate

Per identificare la natura della carica presente all'interno delle mascherine usate, è stata eseguita un'analisi EDX sulla particella identificata con un cerchio in **Figura 3.24**.

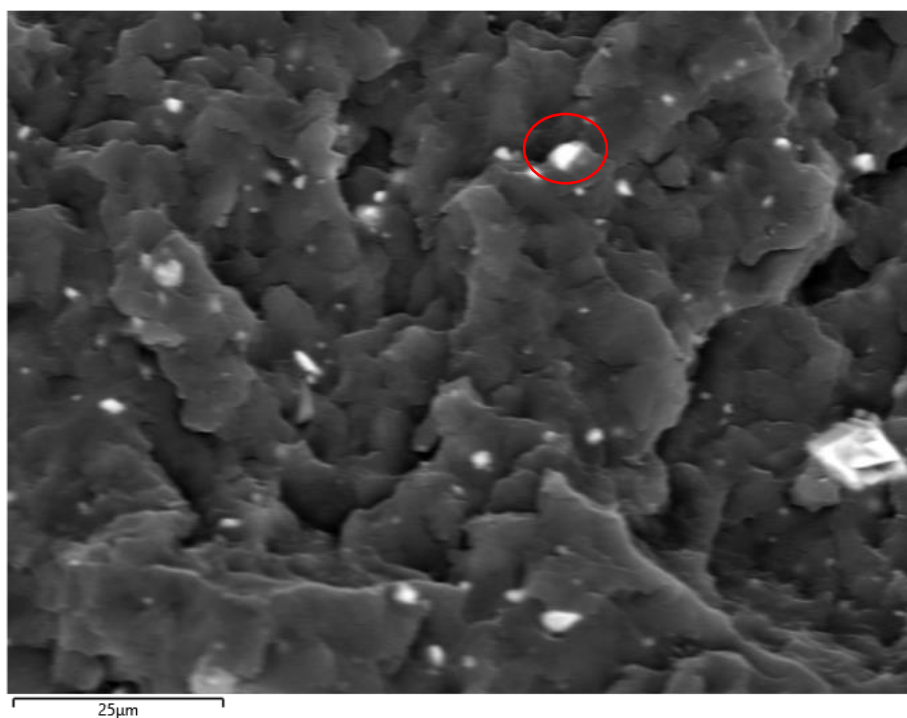


Figura 3.24: Immagine SEM delle mascherine usate su cui è stata svolta l'analisi EDS

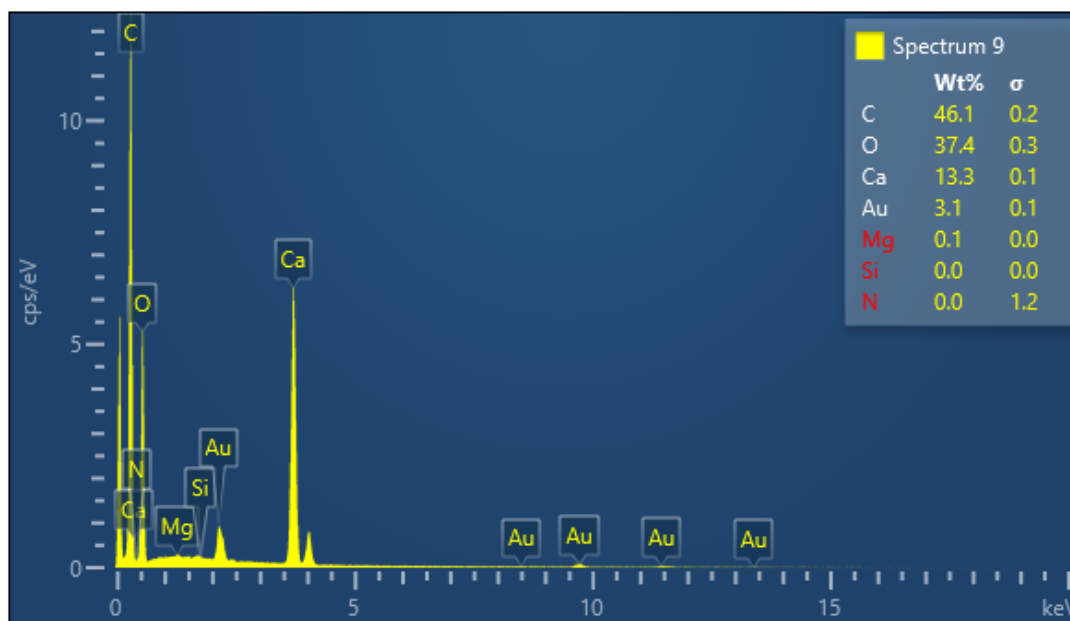


Figura 3.25: Grafico riassuntivo degli elementi presenti nel punto cerchiato della figura 3.24.

L'analisi EDX sulle particelle contenute all'interno delle mascherine usate, hanno rilevato la presenza di quantitativi significativi di Ca, O e C. In base a quanto già era stato affermato nell'articolo di Battezzatore et al. [14], si può attestare che vi sia la presenza di tracce di CaCO_3 nelle mascherine usate. Infatti, il CaCO_3 , per alcune tipologie di mascherine, viene usato come deumidificante al fine di mantenere una certa respirabilità in presenza di umidità proveniente dalla bocca o dall'esterno. Dal grafico risulta anche la presenza di oro che deriva dallo strato conduttivo depositato sul campione per eseguire l'analisi.

Dalla

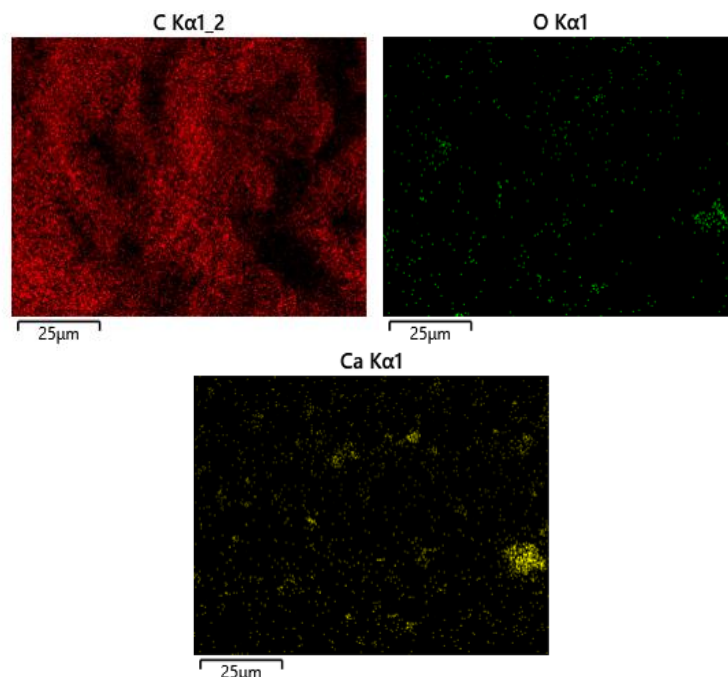


Figura 3.26: Mappe di distribuzione degli elementi carbonio (in alto a sinistra), ossigeno (in alto a destra) e calcio (in basso al centro).

Figura 3.26 si può notare come tutte le particelle bianche presenti corrispondano a zone in cui vi è sia calcio che ossigeno.

3.2.Preparazione dei compounding

3.2.1. Preparazione dei pellet

I granuli delle tre formulazioni, provenienti dal granulatore Piovan, sono stati caricati all'interno del dosatore dell'estrusore Leistritz al fine di ottenere pellet di dimensioni uniformi. Per le estrusioni è stata utilizzata una testa da cui fuoriuscivano contemporaneamente due filamenti i quali, dopo un raffreddamento in acqua, raggiungevano il pellettizzatore per l'ottenimento dei pellet.

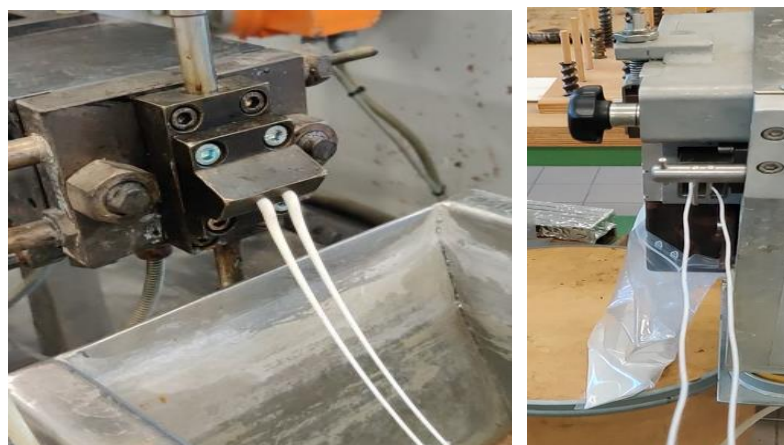


Figura 3.27: Filamenti di mascherine nuove con elastico



Figura 3.28: Filamenti di mascherine nuove senza elastico

L'estrusione delle mascherine nuove, con e senza elastico, è proceduta regolarmente senza riscontrare particolari problemi. I filamenti di tali mascherine uscenti dalla testa, dopo il raffreddamento in acqua, sono stati in grado di raggiungere in modo continuo il pellettizzatore per la fase di recupero dei pellet. Durante l'intera procedura la pressione in testa si è mantenuta ad un valore pari a 4,4 bar per entrambe le formulazioni.

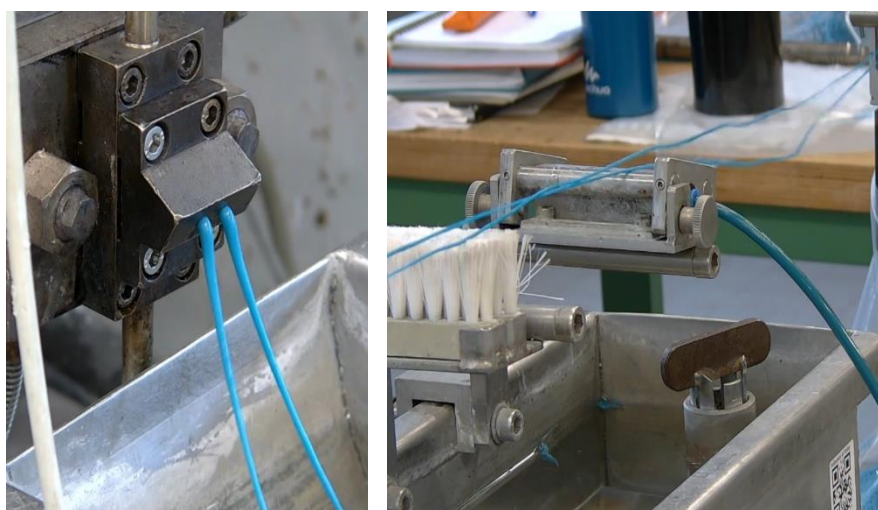


Figura 3.29: Filamenti di mascherine usate

L'estrusione delle mascherine usate è risultata essere più complicata rispetto a quanto effettuato con le mascherine nuove. Il filamento uscente dalla testa, infatti, è risultato essere troppo fragile, non consentendone sovente il recupero in continuo. Per tale motivo il processo di pellettizzazione si è rilevato essere più impegnativo in quanto è stato necessario effettuarlo in un secondo tempo andando ad inserire manualmente i filamenti solidificati nel pellettizzatore. Per tale estrusione la pressione alla testa si è mantenuta ad un valore pari a 2,6 bar.



Figura 3.30: Pellet mascherine nuove con elastico (sinistra), mascherine nuove senza elastico (centro) e mascherine usate (destra)

3.2.2. Preparazione del film

Mediante l'impiego di una testa piana, sono stati prodotti film di mascherine nuove (con e senza elastico) ed usate al fine di valutarne le proprietà meccaniche. In aggiunta a queste formulazioni, si è provato a creare un film contenente 70% di mascherine nuove senza elastico e 30% di mascherine usate.

Per ottenere il film è stato necessario riscaldare manualmente la testa piana mediante una pistola termica, fino a raggiungimento di una temperatura di circa 130°C. Questa procedura è risultata essere indispensabile al fine di evitare che il materiale si raffreddasse troppo in testa ostruendo la stessa e quindi facendo risalire il fuso dal degasaggio.



Figura 3.31: Film mascherine nuove senza elastico

Il processo di filmatura delle mascherine nuove, con e senza elastico, è proceduto regolarmente senza riscontrare particolari problemi. Il polimero fuso uscente dalla testa piana possedeva una viscosità tale da riuscire a raggiungere senza problemi le calandre. Una volta stabilizzato il processo, sono stati raccolti diversi metri in continuo. I film ottenuti presentavano uno spessore medio di 0.45 mm.

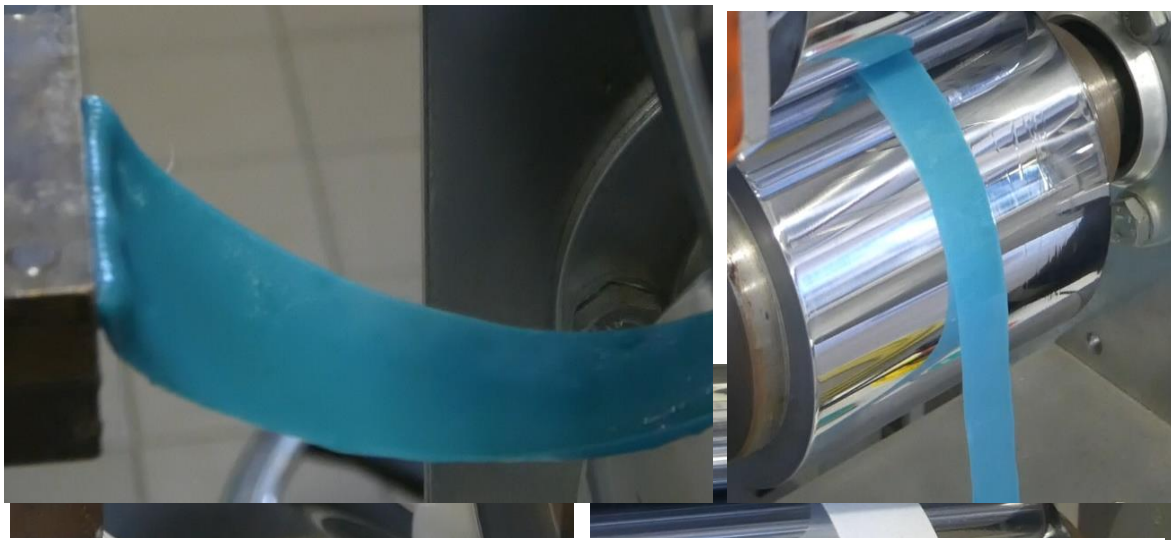


Figura 3.33: Film mascherine usate



Figura 3.32: Film mascherine nuove con elastico

Il processo di filmatura delle mascherine usate è risultato essere più complesso rispetto alle mascherine nuove. La bassa viscosità del polimero fuso uscente dalla testa piana, già rilevata nello studio reologico, ha reso più complicato l'accompagnamento verso le calandre e il conseguente ottenimento del film. Inoltre, risulta essere molto delicato il mantenimento della temperatura alla testa in quanto, se si raggiungono valori troppo bassi, non si riesce a garantire la fuoriuscita del film. Lo spessore medio del film ottenuto risulta essere pari a 0.4 mm. L'elevata fragilità del film, una volta solidificato, ha reso più complicato il recupero in continuo di diversi metri.



Figura 3.34: Film 70% mascherine nuove senza elastico e 30% mascherine usate

Il processo di filmatura, effettuato con 70% di mascherine nuove e 30% di mascherine usate, è risultato essere regolare senza presentare particolari problemi. Infatti, la presenza in maggior percentuale di mascherine nuove senza elastico ha agevolato il processo di filmatura. Lo spessore medio del film ottenuto risulta essere pari a 0.45 mm.

3.2.3. Preparazione dei provini ad osso di cane

Attraverso l'utilizzo della stampante ad iniezione Babyplast 6/10P sono stati realizzati provini ad osso di cane di mascherine nuove (con e senza elastico) ed usate al fine di poter valutare le proprietà meccaniche di tali materiali. I provini stampati seguono la norma ISO 527A-5A. Lo stampaggio dei provini delle tre formulazioni è risultato essere agevole una volta impostati i parametri più adeguati. Si sono presentati fenomeni di ritiro, in particolare sui provini di mascherine usate, mentre non si sono verificati problemi nel distacco dei pezzi dallo stampo.



Figura 3.35: Provino ad osso di cane di mascherine nuove con elastico (sinistra), mascherine nuove senza elastico (centro) e mascherine usate (destra)

3.3. Prove meccaniche

3.3.1. Prove meccaniche su provini ad osso di cane

Mediante l'utilizzo del dinamometro Instron 5966 sono state effettuate prove a trazione su provini di mascherine nuove (con e senza elastico) e usate costruendone le curve sforzo-deformazione. Per ogni formulazione sono stati testati 15 provini.

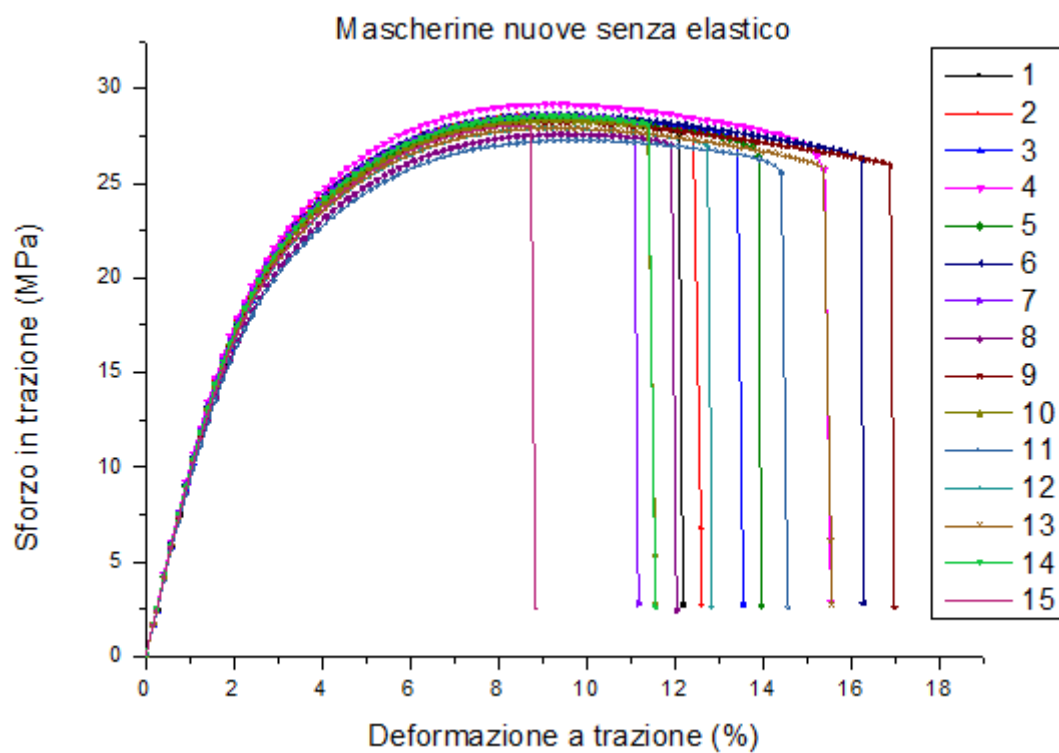


Figura 3.36: Curve sforzo-deformazione dei provini di mascherine senza elastico

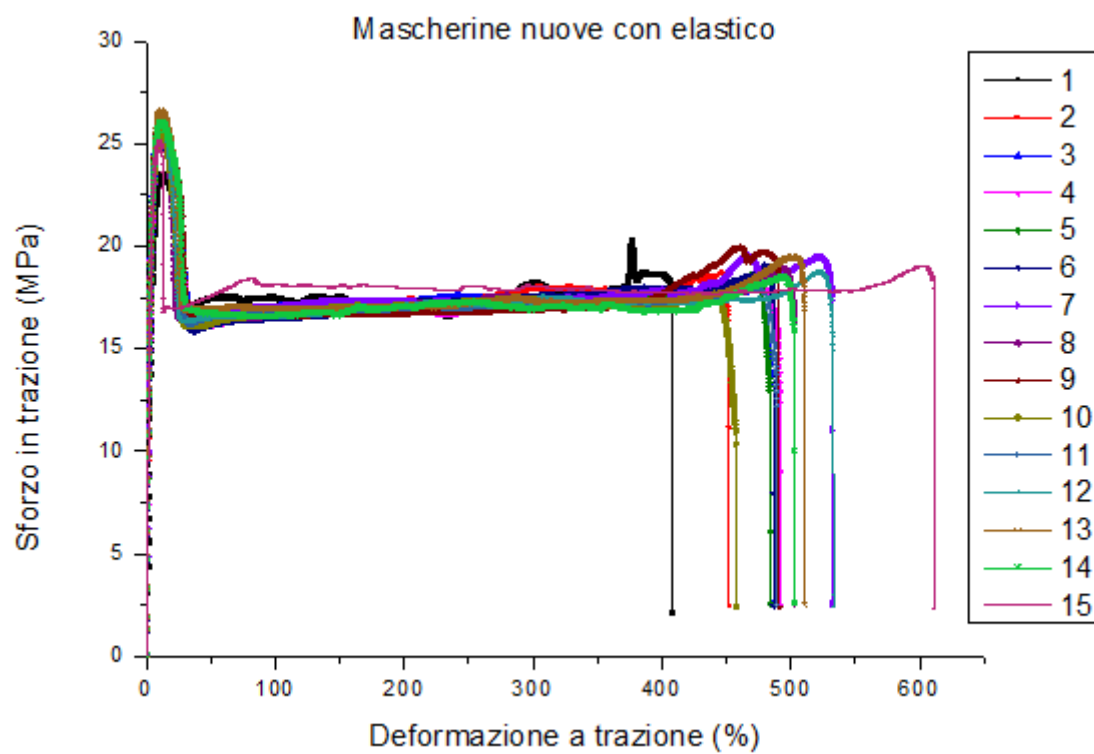


Figura 3.37: Curve sforzo-deformazione dei provini di mascherine nuove con elastico

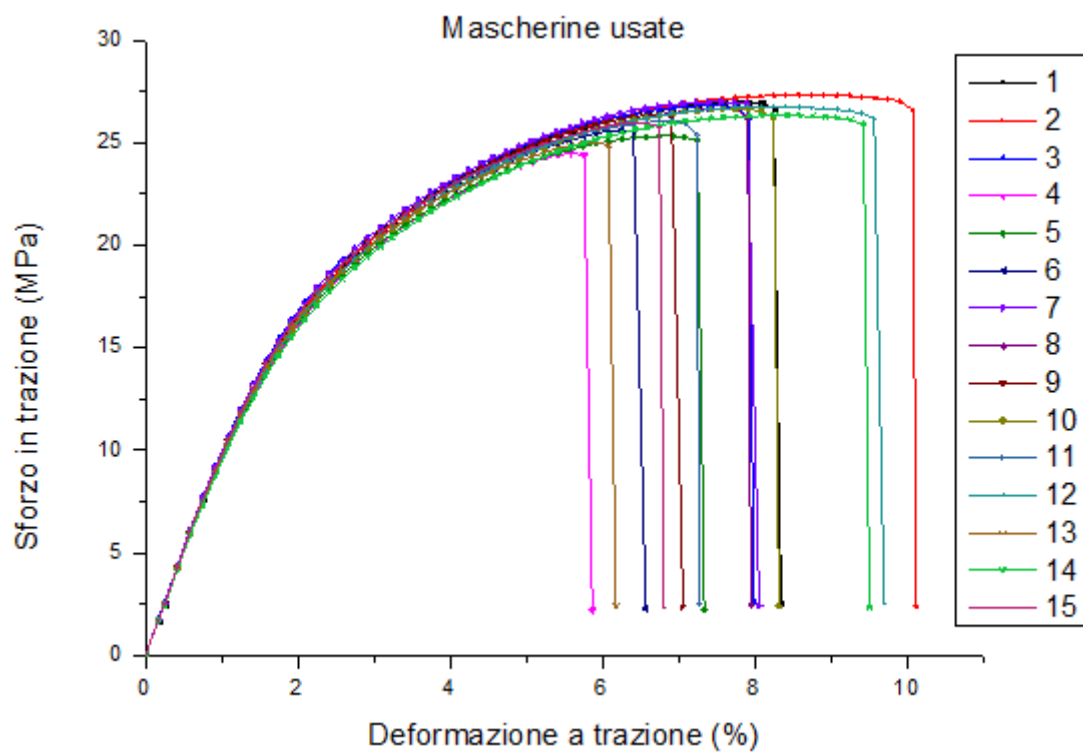


Figura 3.38: Curve sforzo-deformazione dei provini di mascherine usate

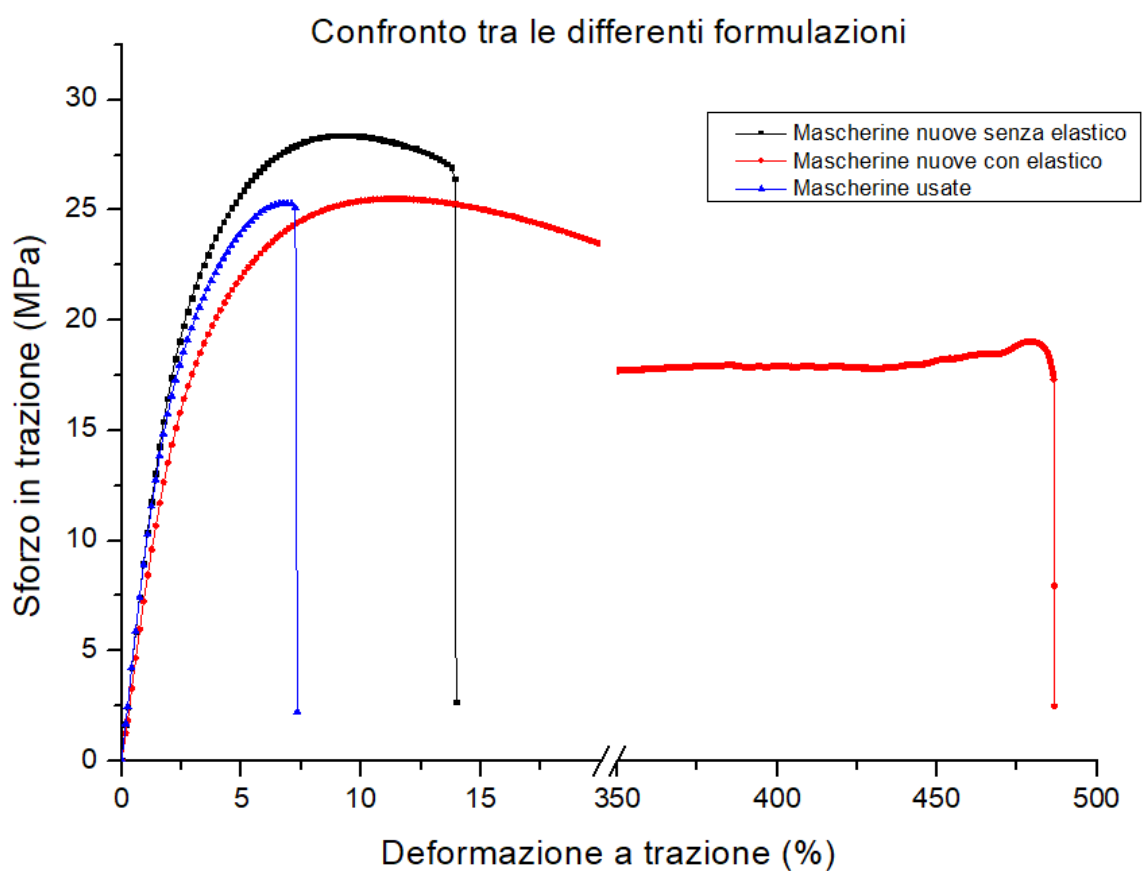


Figura 3.39: Confronto tra curve sforzo-deformazione relative alle differenti formulazioni

In **Tabella 3.13** si riportano i valori medi e le deviazioni standard di modulo elastico, sforzo massimo e deformazione a rottura per le tre formulazioni.

Tabella 3.13: Valore medio e deviazione standard del modulo elastico, sforzo massimo e deformazione a rottura per le tre formulazioni

Campione	Grandezza	Modulo (MPa)	Sforzo massimo (MPa)	Deformazione a Rottura (%)
Mascherine senza elastico	Media	974	28.3	13
	Deviazione standard	21	0.5	2
Mascherine con elastico	Media	748	25.9	495
	Deviazione standard	14	0.7	44
Mascherine usate	Media	1000	26.2	8
	Deviazione standard	12	0.8	1

Confrontando i valori presenti nella Tabella 3.13, si può notare come le mascherine nuove senza elastico presentino un comportamento molto simile alle mascherine usate dal punto di vista del modulo e dello sforzo massimo. Invece la deformazione a rottura per le mascherine usate risulta essere la metà rispetto alle mascherine nuove senza elastico, a causa della presenza di difetti e impurezze derivate dall'utilizzo.

Inoltre, si può sottolineare come le mascherine nuove con elastico mantengano un'elevatissima deformazione a rottura, nonostante siano stati eseguiti tre passaggi termici (compressione, estrusione e compounding): tale comportamento può essere attribuito alla parte elastomerica presente nell'elastico della mascherina di partenza, la quale riesce a mantenere la disposizione delle catene che si aveva in partenza nella parte elastica. Il modulo elastico, invece, mantiene un valore accettabile, mentre lo sforzo massimo risulta essere confrontabile con le altre due formulazioni.

3.3.2. Prove meccaniche su film

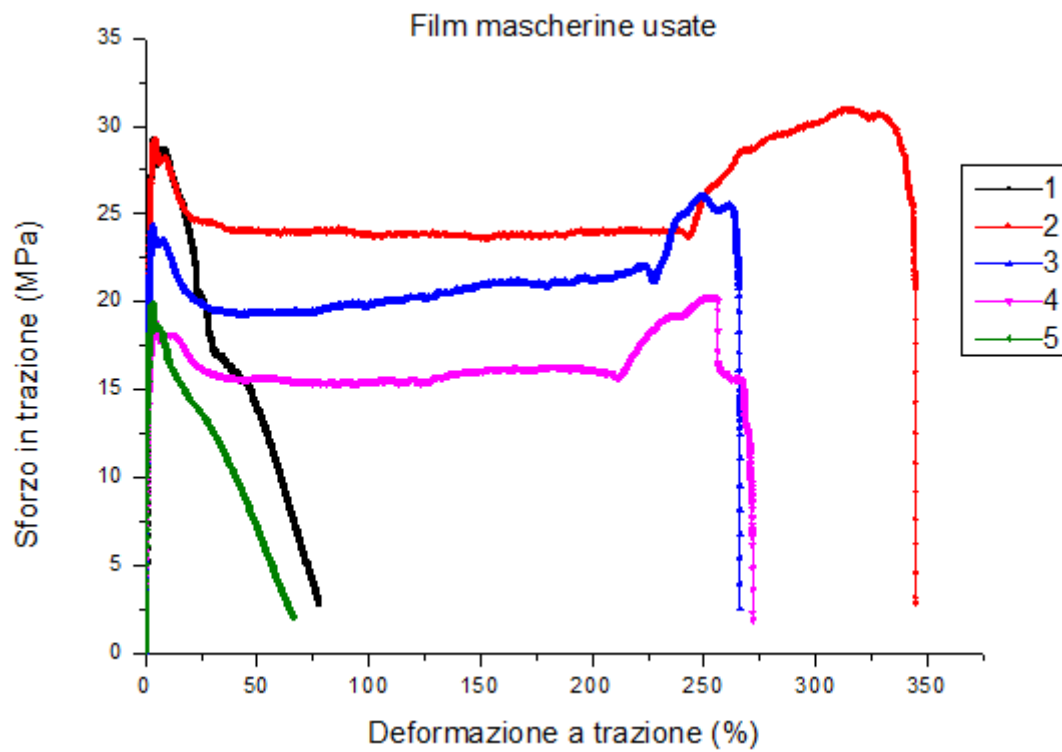


Figura 3.40: Curve sforzo-deformazione dei film di mascherine usate.

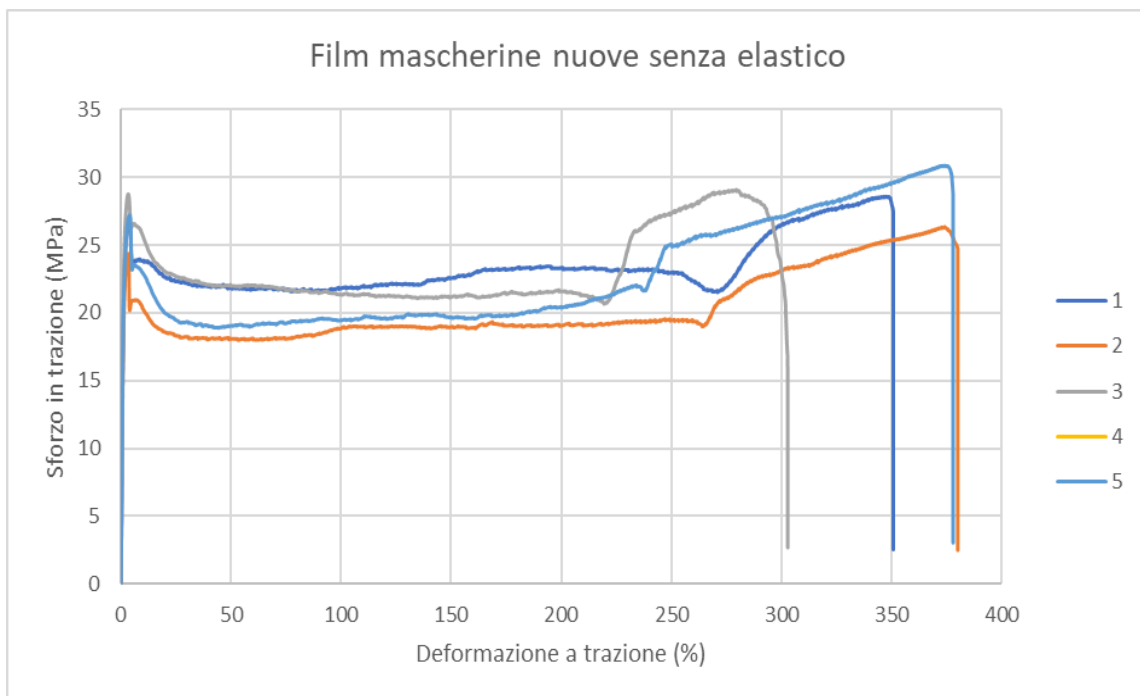


Figura 3.41: Curve sforzo-deformazione dei film di mascherine nuove senza elastico.

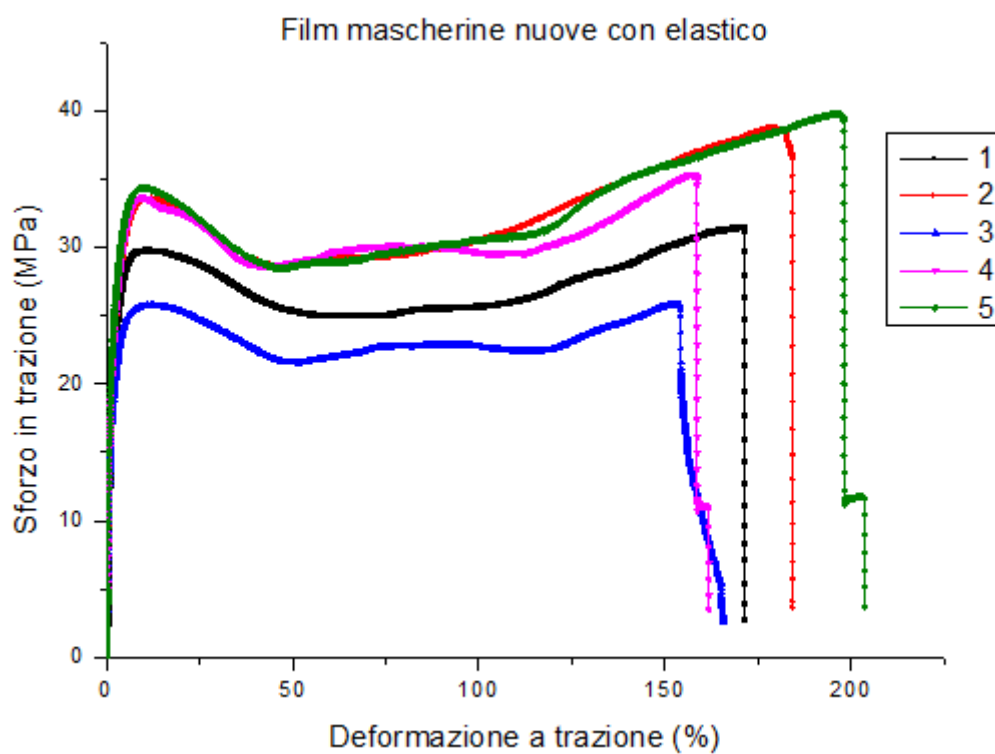


Figura 3.42: Curve sforzo-deformazione dei film di mascherine nuove con elastico.

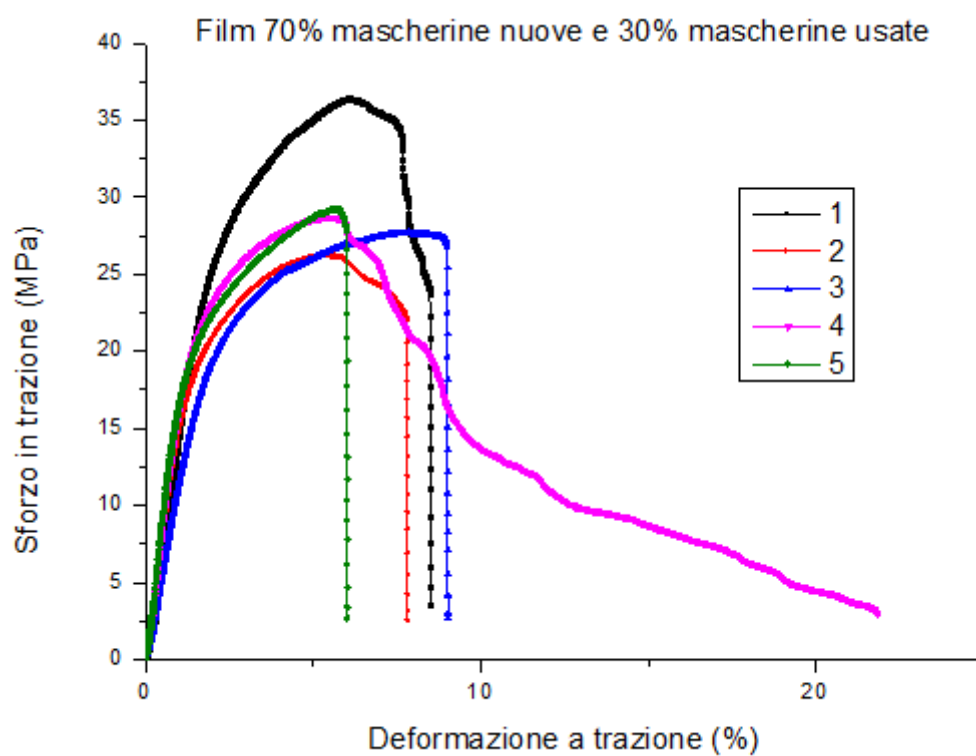


Figura 3.43: Curve sforzo-deformazione dei film di 70% mascherine nuove e 30% mascherine usate.

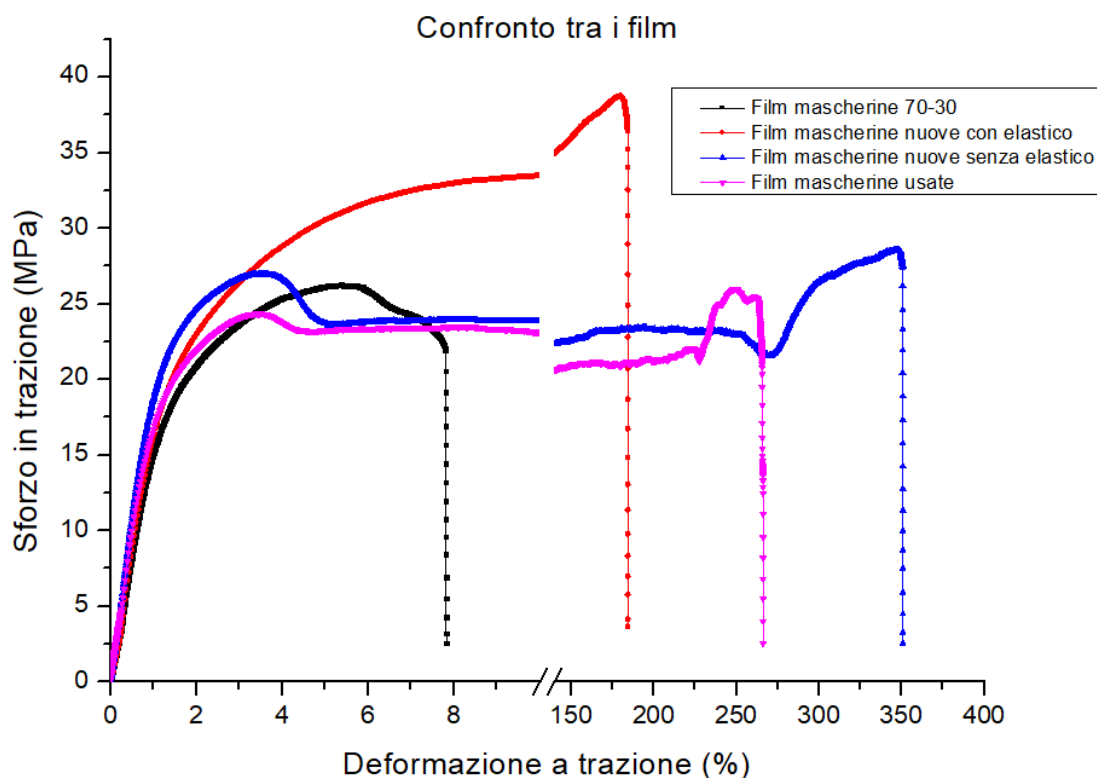


Figura 3.44: Confronto tra curve sforzo-deformazione relative ai film delle differenti formulazioni.

Tabella 3.14: Valore medio e deviazione standard del modulo elastico, sforzo massimo e deformazione a rottura per i quattro film

Campione	Grandezza	Modulo (MPa)	Sforzo massimo (MPa)	Deformazione a Rottura (%)
Mascherine senza elastico	Media	1863	27.1	339
	Deviazione standard	488	1.7	44
Mascherine con elastico	Media	1343	31.4	173
	Deviazione standard	358	3.6	18
Mascherine usate	Media	1185	24.3	202
	Deviazione standard	196	5.0	124
70% mascherine senza elastico 30% mascherine usate	Media	983	29.7	11
	Deviazione standard	203	3.9	6

Dalla Tabella 3.14 si può notare come le mascherine usate presentino un'elevata variazione nella deformazione, il che dimostra un'elevata differenziazione dipendente dal pezzo di film preso in considerazione. Inoltre, si può notare che realizzando un mix di mascherine nuove senza elastico e mascherine usate, si ottengono proprietà decisamente inferiori. Questo dimostra che non si riesce realizzare un blend il cui film abbia proprietà confrontabili con le altre formulazioni, una volta sottoposto a trazione. Invece, le mascherine nuove, con e senza elastico, e le mascherine usate, a seguito dell'orientazione delle catene polimeriche derivata dal passaggio del polimero attraverso la testa piana, acquisiscono una deformazione a rottura maggiore del 150%.

4. Conclusioni

Al termine del presente lavoro di tesi è possibile effettuare alcune considerazioni in merito a quanto ottenuto dalle varie prove di caratterizzazione su mascherine bianche nuove (con e senza elastico) e su mascherine azzurre usate.

Prima di procedere con le varie prove, è stata necessaria una fase di preparazione del materiale. Con le mascherine nuove si sono realizzate due formulazioni, di cui una contenente gli elastici e una senza di questi. Invece la caratterizzazione sulle mascherine azzurre usate è stata eseguita esclusivamente sul facciale filtrante, essendo gli elastici di tali mascherine in materiale non compatibile, dal punto di vista termico, con le successive lavorazioni. Tali mascherine sono state successivamente pressate a caldo e triturate, al fine di ottenere granuli aventi dimensioni tali da poter essere inseriti nel dosatore dell'estrusore.

Le analisi ATR effettuate sulle sole mascherine bianche nuove, hanno permesso di identificare i materiali presenti al loro interno: in particolare si è trovato il PP nei vari strati componenti il facciale filtrante e un mix di PP/PE nell'elastico.

Le analisi reologiche hanno permesso di evidenziare come le mascherine usate e le mascherine nuove senza elastico presentino una viscosità nettamente inferiore rispetto alle mascherine nuove con elastico. Tale risultato è stato preso in considerazione per le successive operazioni.

Le immagini SEM acquisite sulle mascherine nuove con e senza elastico, hanno mostrato la presenza di domini appartenenti al PE presente nell'elastico delle mascherine. Le immagini acquisite sulle mascherine azzurre usate, hanno rilevato la presenza di particelle bianche che, mediante l'analisi EDX, si sono rivelate essere di CaCO_3 . Infatti, il carbonato di calcio, per alcune tipologie di mascherine, viene inserito come deumidificante al fine di mantenere una buona respirabilità.

L'estrusione e l'ottenimento dei pellet è risultato essere più complicato per le mascherine azzurre usate rispetto alle mascherine bianche nuove in quanto i filamenti risultavano essere più fragili e molto sovente non erano in grado di arrivare in continuo al pelletizzatore. In un secondo momento, mediante l'impiego di una testa piana, sono stati realizzati i film di mascherine nuove (con e senza elastico) ed usate: in aggiunta a questi si è provato a realizzare un film contenente il 70% di mascherine nuove senza elastico e il 30% di mascherine usate.

Sono state eseguite infine le prove di trazione sui provini ad osso di cane delle differenti formulazioni, realizzati mediante stampante ad iniezione: in particolare si è notato come le mascherine nuove senza elastico e le mascherine usate, presentino un comportamento simile dal punto di vista del modulo elastico e dello sforzo massimo, mentre hanno presentato una diversa deformazione a rottura a seguito della presenza di contaminazioni nelle mascherine usate. Le mascherine nuove con elastico hanno mostrato un'elevata deformazione a rottura attribuibile alla componente elastomerica presente nell'elastico; inoltre, il modulo elastico si è mantenuto ad un valore accettabile e lo sforzo massimo è risultato essere confrontabile con le altre due formulazioni.

Le prove a trazione eseguite sui film hanno mostrato come le mascherine usate presentino una notevole variazione nella deformazione, attestando un'elevata differenziazione dipendente dalla porzione di film presa in considerazione. Il film ottenuto dal mix di mascherine nuove senza elastico ed usate, ha presentato una deformazione a rottura decisamente inferiore rispetto alle altre formulazioni. Le mascherine nuove, con e senza elastico, ed usate hanno presentato, invece, una deformazione a rottura superiore grazie all'orientazione delle catene derivata, dal passaggio attraverso la testa piana.

In conclusione, si può affermare la possibilità di processare le mascherine sia nuove che usate tramite stampaggio ed estrusione, rendendo quindi percorribile la via del riciclo. Inoltre, in base all'applicazione finale dell'oggetto da realizzare, si può scegliere la migliore formulazione che rispecchi meglio le proprietà richieste.

Qualora si volesse attuare un'attività di riciclo a livello industriale, è necessario che la fase manuale di separazione dei vari componenti venga sostituita da processi meccanizzati in grado di sfruttare le diverse densità dei materiali. Inoltre, si dovrà scegliere il metodo di sanificazione delle mascherine usate che meno alteri le proprietà meccaniche delle stesse.

Percorrendo la via del riciclo si riuscirà a dare una seconda vita al materiale costituente le mascherine che diversamente non verrebbe sfruttato o addirittura diventerebbe un ulteriore elemento inquinante.

Bibliografia e sitografia

- [1] Sito di Camec mechanical solutions, “Quali leggi regolano il riciclo della plastica? Tutto quello che c’è da sapere sulle normative italiane ed europee”, <https://www.camec.net/blog/quali-leggi-regolano-il-riciclo-della-plastica-tutto-quello-che-ce-da-sapere-sulle-normative-italiane-ed-europee>, [online].
- [2] Sito di Fabio Minafra, “Decreto Ronchi sui rifiuti: cos’è cambiato 20 anni dopo?”, <https://www.fabiominafra.it/2020/10/20/decreto-ronchi-sui-rifiuti-cose-cambiato-20-dopo/>, [online], 20 ottobre 2020.
- [3] Sito Mil-tek, “20 anni di Decreto Ronchi: cos’è cambiato nella gestione dei rifiuti?”, <https://www.miltek.it/notizie/20-anni-di-decreto-ronchi-cos%E2%80%99e-cambiato-nella-gestionedeirifiuti?>, [online], 2 maggio 2018.
- [4] Sito Conai, <https://www.conai.org/chi-siamo/cose-conai/>, [online].
- [5] Sito IPPR, “Evento Plastica Seconda Vita-I relatori dell’evento-Tra servizio e mercato: l’idea di sostenibilità e azione di COREPLA”, <https://www.ippr.it/component/content/article/138-news/9759-evento-plastica-seconda-vita-i-relatori-dell-evento-tra-servizio-e-mercato-l-idea-di-sostenibilita-e-azione-di-corepla>, [online].
- [6] Sito Ministero della Salute, <https://www.salute.gov.it/portale/nuovocoronavirus/dettaglioContenutiNuovoCoronavirus.jsp?area=nuovoCoronavirus&id=5338&lingua=italiano&menu=vuoto>, 9 giugno 2022.
- [7] Armentano I., Barbanera M., Carota E., Crognale S., Marconi M., Rossi S., Rubino G., Scungio, M., Taborri J., and Calabrò G. "Polymer Materials for Respiratory Protection: Processing, End Use, and Testing Methods." *ACS Applied Polymer Materials*. 2021; 3(2):531-48.
- [8] Santarsiero A., Ciambelli P., Donsì G., Quadrini F., Briancesco R., D’Alessandro D., Fara G.M., “Face masks. Technical, technological and hygienic-sanitary aspects related to the use of filtering mask in the community”, *Ann Ig*, 32(5): 472-520, 2020.
- [9] Sito tessili sostenibili innovativi, <https://blog.sandroni.it/costruire-mascherine/mascherine-chirurgiche-costruzione/>
- [10] Drabek J., Zatloukal M. "Meltblown Technology for Production of Polymeric Microfibers/nanofibers: A Review." *Physics of Fluids*, 31(9):91301. 2019.
- [11] Sito Sicura, <https://www.sicuramascherine.it/blog-detail/post/104053/come-sono-fatte-le-mascherine-chirurgiche>
- [12] Sito prima MERATE, <https://primamerate.it/cronaca/mascherine-abbandonate-a-bordo-strada-la-segnalazione-di-una-lettrice/>
- [13] Battagazzore, D., Cravero, F., Frache, A., 2022. Development of disposable filtering mask recycled materials: Impact of blending with recycled mixed polyolefin and their aging stability, *Resources, Conservation & Recycling* 177 (2022) 105974
- [14] Battagazzore, D., Cravero, F., Frache, A., 2020. Is it possible to mechanical recycle the materials of the disposable filtering masks? *Polymers (Basel)* 12 (11), 2726
- [15] Sito il Giornale, <https://www.ilgiornale.it/news/politica/milioni-euro-mascherine-inutili-ecco-leredit-conte-2011675.html>
- [16] Sito Touring Club Italiano, <https://www.touringclub.it/notizie-di-viaggio/riciclare-le-mascherine-chirurgiche-una-necessita-per-difendere-lambiente-da-una>
- [17] Graulich K., Köhler A., Löw C., Sutter J., Watson D., Mehlhart G., Egebæk K.R., Bilsen V., Bley F., Manshoven S., Xhelili A., Fogh Mortensen L., Lippert Tange I., “Impact of COVID-19 on single-use plastics and the environment in Europe”, Eionet Report, 22/06/2021.

- [18] Sito Alamy, <https://www.alamy.it/polipropilene-polipropilene-pp-plastica-struttura-chimica-formula-di-scheletro-image216973711.html>
- [19] Sito 123RF, https://it.123rf.com/photo_149151689_polietilene-pe-polietilene-polietilene-plastica-struttura-chimica-formula-scheletrica-.html?vti=ng5lvt0wkh4ygowcet-1-112
- [20] Grigorescu R.M., Grigore M.E., Iancu L., Ghioca P., and Ion R.-M., 2019, Waste Electrical and Electronic Equipment: A Review on the Identification Methods for Polymeric Materials, *Recycling*, 4, 32
- [21] Sito RheoSpin, <https://www.mpstrumenti.eu>
- [22] Gorassini, A.; Adami, G.; Calvini, P.; Giacomello, A. ATR-FTIR characterization of old pressure sensitive adhesive tapes in historic papers. *J. Cult. Herit.* 2016, 21, 775-785.
- [23] Jung, M.R.; Horgen, F.D.; Orski, S.V.; Rodriguez, C.V.; Beers, K.L; Balazs, G.H.; Jones, T.T.; Work, T.M.; Brignac, K.C.; Royer, S.J.; et al. Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. *Mar. Pollut. Bull.* 2018, 127, 704-716.
- [24] Rosales, C.; Bernal, C.; Pettarin, V. Effect of blend composition and related morphology on the quasi-static fracture performance of LLDPE/PP blends. *Polymer Testing*. 2020.
- [25] Mochane, M.J.; Luyt, A.S. Preparation and properties of polystyrene encapsulated paraffin wax as possible phase change material in a polypropylene matrix. *Thermochimica Acta*. 2012, 544, 63-70.

Ringraziamenti

Giunto al termine di questo percorso non posso essere che soddisfatto dell'obiettivo raggiunto e degli insegnamenti ricevuti. Sono stati anni complicati a causa della pandemia che ha impedito di seguire in presenza le lezioni e di stabilire maggiori relazioni sociali con i colleghi. Un riconoscimento particolare va alla facoltà del Politecnico di Torino per le grandi energie spese al fine di consentire gli studi mantenendo un livello molto elevato.

Sono molto riconoscente al Prof. Alberto Frache che, in veste di relatore, mi ha dato la possibilità di produrre questo lavoro di tesi, seguendomi in modo attento e preciso nelle varie fasi sia sperimentali che di compilazione, condividendo le sue conoscenze.

Ringrazio inoltre il Prof. Daniele Battezzatore per gli utili consigli e indicazioni che mi ha fornito permettendo di raggiungere i risultati prefissati.

Preziosi sono stati gli insegnamenti di Giulia che, grazie alla sua pazienza e alla sua preparazione, ha saputo dare risposte ad ogni mio dubbio e insegnarmi ad utilizzare gli strumenti necessari per la redazione di tale tesi.

Meritano tutta la mia riconoscenza i dottorandi, gli assegnisti e i tecnici di laboratorio del Politecnico di Torino nella sede di Alessandria che dal primo giorno mi hanno accolto facendomi sentire perfettamente a mio agio.

Un ringraziamento speciale va a miei genitori che hanno sempre creduto in me e mi hanno permesso di completare il percorso sostenendomi costantemente. Sono ugualmente riconoscente nei confronti dei miei fratelli che, in modi diversi, hanno saputo darmi la carica necessaria per arrivare a tale traguardo.

In questi anni ho potuto condividere e confrontarmi con molti colleghi che ho incontrato e che hanno reso meno pesante il mio percorso di studi. Un grazie particolare a Daniele con cui ho condiviso tutto il percorso di studi e con il quale mi sono confrontato costantemente ottenendo un valido stimolo e appoggio.

Di grande aiuto sono stati gli amici di sempre che, coinvolgendomi nei momenti di svago, mi hanno permesso di staccare dalla routine giornaliera di studio.