

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

## **Produzione e caratterizzazione di materiali a partire da mascherine chirurgiche e di tipo FFP2**



**Politecnico  
di Torino**

**Relatore**

prof. Alberto Frache

**Candidato**

Paolo Bolognesi

Novembre 2022



# Indice

1. Introduzione.....	1
1.1. <i>La pandemia e l'uso di DPI</i> .....	1
1.1.1. Il Covid-19 e la pandemia .....	1
1.1.2. Mascherine chirurgiche .....	2
1.1.3. Mascherine FFP .....	5
1.1.4. Fine vita e smaltimento.....	8
1.1.5. Previsioni future .....	10
1.2. <i>Il riciclo</i> .....	12
1.2.1. Il riciclo delle materie plastiche.....	13
1.2.2. Il riciclo in Italia .....	14
1.2.3. Il Polipropilene .....	17
2. Materiali e metodi.....	19
2.1. <i>Materiali</i> .....	19
2.1.1. Mascherine Chirurgiche .....	19
2.1.2. Mascherine FFP2.....	19
2.2. <i>Strumenti e metodi</i> .....	20
2.2.1. Caratterizzazione mascherine FFP2 .....	20
2.2.2. Preparazione dei blend e caratterizzazione.....	24
2.2.2.1. Granulazione.....	24
2.2.2.2. Produzione dei blend .....	26
2.2.2.3. Caratterizzazione dei blend .....	30
3. Risultati e discussione .....	37
3.1. <i>Caratterizzazione delle mascherine FFP2</i> .....	37
3.1.1. Analisi Visiva .....	37
3.1.2. Analisi Chimica .....	41
3.1.3. Analisi termica.....	49
3.3.1.1 DSC .....	49
3.3.1.2. TGA.....	57
3.2. <i>Blending e caratterizzazione</i> .....	58
3.2.1. Produzione dei blend .....	58
3.2.2. Caratterizzazione dei blend .....	62

3.2.2.1 Caratterizzazione termica: DSC .....	62
3.2.2.2 Caratterizzazione Reologica .....	65
3.3. <i>Scale-up</i> .....	70
3.3.1. Caratterizzazione termica – DSC.....	71
3.3.2. Caratterizzazione reologica .....	72
3.3.3 Prove meccaniche .....	74
3.3.4. Analisi SEM .....	78
4. Conclusioni.....	84
5. Bibliografia - Sitografia.....	86



# 1. Introduzione

## 1.1. La pandemia e l'uso di DPI

### 1.1.1. Il Covid-19 e la pandemia

Il 31 dicembre 2019 la Commissione Sanitaria Municipale di Wuhan (Cina) ha segnalato all'Organizzazione Mondiale della Sanità un cluster di casi di polmonite a eziologia ignota nella città di Wuhan, nella provincia cinese di Hubei. Il 9 gennaio 2020, il CDC cinese (Centro per il controllo e prevenzione delle malattie in Cina) ha riportato l'identificazione di un nuovo coronavirus (SARS-CoV-2) come agente causale della malattia respiratoria poi denominata Covid-19. La Cina ha reso pubblica la sequenza genomica che ha permesso la realizzazione di un test diagnostico (1).

La diffusione del virus ha interessato in un primo momento le altre province della Cina, per poi allargarsi a tutto il mondo. L'11 marzo 2020 il direttore generale dell'OMS Tedros Adhanom Ghebreyesus ha definito la diffusione del Covid-19 non più una epidemia confinata ad alcune zone geografiche, ma una pandemia diffusa in tutto il pianeta.

Al momento della scrittura di questa tesi, il numero di casi di infezione da Covid-19 è di circa 624 milioni, con più di sei milioni e mezzo di decessi (dati aggiornati al 21/10/2022) (1). Questi numeri possono essere spiegati considerando che il Covid-19 e le sue successive varianti presentano un alto livello di infezione e di trasmissione, dando origine nei soggetti colpiti a problemi di natura principalmente respiratoria. Al fine di proteggere il più possibile la popolazione mondiale, oltre ad avviare le procedure per la realizzazione di un vaccino contro la malattia, è stato quindi necessario analizzare le principali modalità di trasmissione del virus. In generale, la trasmissione di un virus (le cui dimensioni variano dai 20 ai 300nm) può avvenire in diversi modi (2):

- Diretta (deposizione su persone e per contatto diretto)
- Indiretta (deposizione su oggetti/cose)
- In aria tramite goccioline e aerosol

Tra quelli sopra elencati, il meccanismo identificato come principale per la trasmissione del Covid-19 è il terzo, ovvero le goccioline disperse in aria a seguito della normale attività respiratoria (compreso l'atto del parlare), degli starnuti e dei colpi di tosse (3) (4). Queste goccioline presenti in aria infatti, possono essere direttamente inalate dalle persone vicine in condizioni di contatto stretto (non necessariamente a distanza 0). La distanza per la definizione di contatto stretto è stata individuata analizzando le dimensioni delle goccioline prodotte durante la respirazione: quelle con diametro  $> 5\mu\text{m}$ , infatti, sono soggette alla forza di gravità e pertanto non percorrono lunghe distanze, al massimo 1-2 m (5).

Il principale sistema di protezione in grado di combinare l'efficienza con la facilità di utilizzo in modo da garantire quindi un contrasto rapido alla diffusione della pandemia è stato individuato nelle mascherine facciali. Si tratta di vere e proprie barriere fisiche, strutturate in modo da filtrare l'aria in uscita impedendo la liberazione delle goccioline prodotte durante la respirazione. Le mascherine sono composte da un numero di strati variabile, realizzati in tessuto – non tessuto (TNT) di materiale polimerico. La capacità filtrante delle fibre può essere spiegata tramite la teoria classica della filtrazione (6) dalla quale si evince come l'effetto filtrante sia originato

dai seguenti meccanismi: *intercettazione, occlusione inerziale, diffusione Browniana, effetto elettrostatico e effetto gravitazionale.*

**Tabella 1.1:** Riepilogo dei meccanismi di filtrazione e dimensioni delle particelle su cui hanno effetto (5)

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	$d > 10 \mu\text{m}$

Nella Tabella 1.1 (7) sono riassunti i principali meccanismi dai quali deriva il potere filtrante delle mascherine. Si può notare come per particelle di circa  $5\mu\text{m}$  (come le goccioline disperse in aria dall'uomo) l'effetto principale sia dovuto all'occlusione inerziale e alla sedimentazione per effetto gravitazionale.

Le mascherine utilizzate principalmente a livello mondiale, e pertanto oggetto della presente tesi, sono di due tipi:

- Mascherine chirurgiche
- Mascherine FFP (Filtering Face Piece)

Le principali differenze, che verranno approfondite nei paragrafi precedenti, riguardano principalmente il numero degli strati, la composizione e l'adesione facciale.

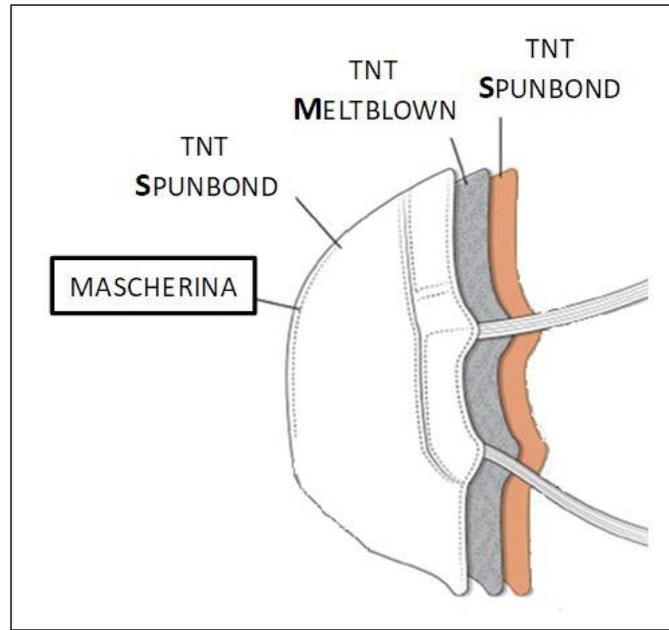
### 1.1.2. Mascherine chirurgiche

Le mascherine chirurgiche (in inglese "face masks") sono una delle principali categorie delle mascherine facciali utilizzate come dispositivo di protezione individuale, o DPI. Sono parte degli strumenti di protezione del personale sanitario negli ospedali per ridurre le probabilità di infezione nei pazienti, soprattutto nelle sale operatorie, in quanto costituiscono una barriera fisica per i fluidi corporei, non sono tuttavia dispositivi efficaci nel prevenire l'inalazione di sostanze disperse nell'aria e/o di virus. Sono dispositivi monouso che vanno sostituiti dopo le 3-4 ore di utilizzo, in quanto l'umidità del respiro va a diminuirne gradualmente la funzionalità e devono essere cambiate se rovinate, sporche o contaminate (8).

Le mascherine di tipo chirurgico sono suddivise in TipoI, TipoII e TipoIIR in relazione alla loro capacità filtrante nei confronti dei batteri. Le mascherine del TipoIIR sono inoltre resistenti agli schizzi.

Le mascherine chirurgiche sono composte da 3 strati e sono dotate di elastici per facilitarne la vestibilità e da un filo metallico (acciaio o alluminio rivestito da materiale plastico) facilmente deformabile utilizzato per migliorare l'adattabilità della mascherina al naso e di conseguenza l'efficienza della protezione. In generale, lo strato centrale delle mascherine è quello dotato delle proprietà filtranti e pertanto responsabile della protezione dell'individuo e di quelli a lui vicini. La principale differenza tra i vari strati è la modalità di produzione, dalla

quale sono determinate anche le diverse proprietà meccaniche e filtranti; in particolare, lo strato esterno e quello interno sono prodotti per *Spunbonding*, mentre quello centrale per *Meltblowing* (Figura 1.1).



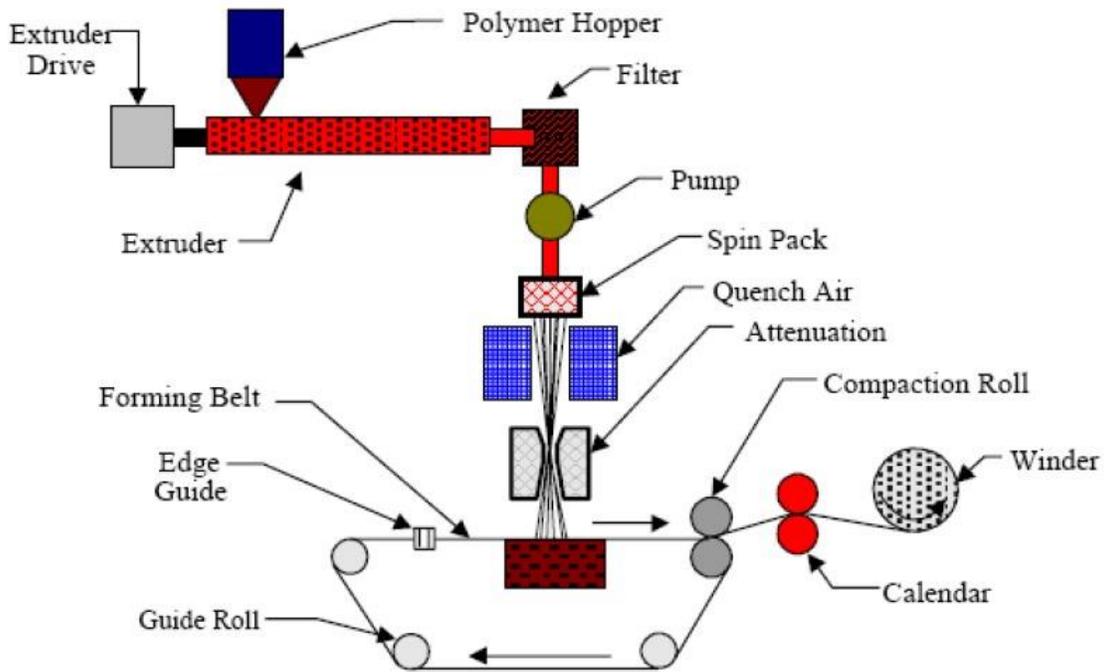
**Figura 0.1.1:** Schema della disposizione degli strati in una mascherina chirurgica (5).

### Spunbonding

Lo Spunbonding è un processo tecnologico che permette la realizzazione di tessuti non-tessuti (TNT) in fibra polimerica. Si tratta di un processo che combina la produzione della fibra per spinning con la formazione di fogli tramite bonding (termico o chimico), posizionando i due macchinari in serie (9).

La produzione delle fibre è ottenuta nel seguente modo: il polimero da lavorare viene introdotto sotto forma di pellet in un estrusore, dove viene miscelato con eventuali additivi. Il fuso in uscita dall'estrusore viene filtrato (vengono eliminate le particelle estranee quali parti di polimero solido, particelle metalliche eventuali altri contaminanti) e, con temperatura costante, condotto verso la filiera. La filiera ("spin pack" o "die block assembly") è la parte più importante dell'unità di estrusione, ed è composta da un dosatore del fluido polimerico e da uno spinneret, ovvero un blocco metallico con migliaia di fori di diametro variabile, la cui finitura influenza in modo significativo l'uniformità del tessuto finale ottenuto. Al fine di produrre una rete di fibre fitta, più spinneret vengono accoppiati tra loro. Il fuso polimerico passa quindi attraverso la filiera e le fibre così prodotte vengono raffreddate tramite il soffiaggio di aria (air quenching) che può essere mono o bi-direzionale. I filamenti così prodotti vengono quindi depositati in modo casuale tramite l'uso di aria compressa e di una oscillazione meccanica su una cinghia in movimento.

Il bonding viene effettuato per consolidare la struttura del tessuto ed è principalmente di natura termica, tramite calandratura. Al bonding seguono eventuali step di additivazione (coloranti, ritardanti alla fiamma, ecc.) e successivamente si procede al taglio dei fogli prodotti e al loro stoccaggio.



**Figura 1.2:** Rappresentazione schematica del processo di spunbonding (9).

### Meltblowing

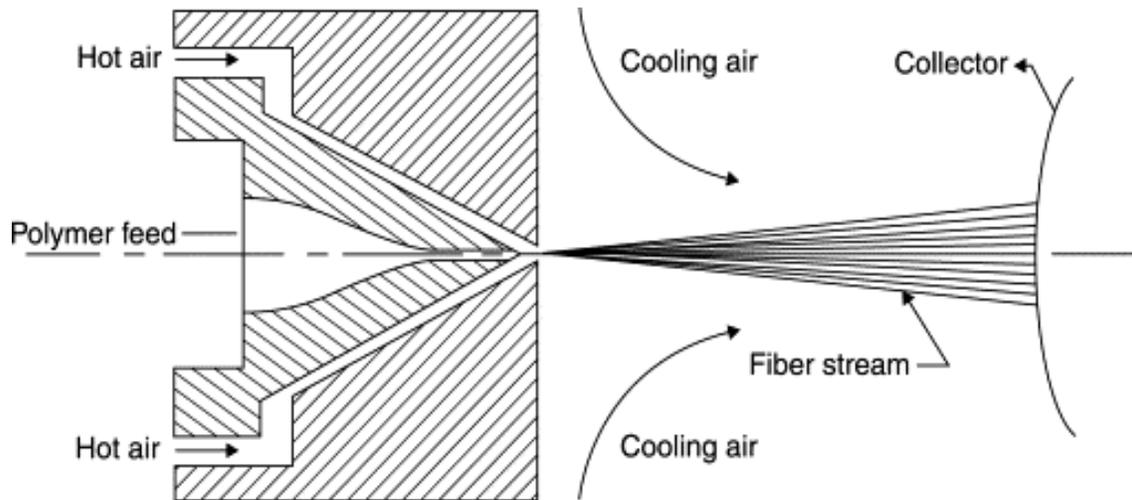
La principale differenza tra il processo di spunbonding e quello di meltblowing è che quest'ultimo avviene in un solo step e non in due come descritto precedentemente.

Il polimero viene processato all'interno di un estrusore e, come nel caso precedente, eventualmente additivato con cariche di varia natura. All'uscita dell'estrusore il polimero viene condotto tramite una pompa ad uno spinneret all'interno del quale vi è un flusso di aria calda (a temperatura uguale a quella del polimero fuso) che provoca un rapido allungamento della fibra in uscita riducendone il diametro e favorendone il trasporto verso il cilindro di raccolta. A seguito dall'allontanamento dallo stampo, la temperatura dell'aria diminuisce e le fibre solidificano depositandosi sul cilindro con un orientamento casuale.

Il meltblowing permette di ottenere delle fibre di un diametro generalmente compreso tra 2-4  $\mu\text{m}$  (contro i 30-50  $\mu\text{m}$  dello spunbonding) che può arrivare però a essere sub-micrometrico (10), generando quindi delle aperture nel tessuto non-tessuto adatte ad assolvere la funzione di filtro descritto nel paragrafo precedente.

Con la tecnica del meltblowing vengono prodotte fibre molto fini, ma con proprietà meccaniche peggiori rispetto a quelle prodotte per spunbonding. Il primo motivo è che per avere una sensibile riduzione del diametro ad opera

dell'aria è necessario utilizzare polimeri con bassa viscosità, e quindi a basso PM. In secondo luogo, il raffreddamento delle fibre avviene ad opera di un'azione combinata tra l'aria in uscita dallo spinneret assieme al fuso e aria fredda insufflata dall'esterno. I fili sono sottoposti quindi a moti turbolenti che non favoriscono un'orientazione preferenziale con conseguente aumento di modulo elastico .



**Figura 1.3:** Rappresentazione schematica del processo di meltblowing (11)

I principali materiali utilizzati per la produzione delle mascherine sono quindi materiali facilmente filabili come il PET, la PA e il PP. Proprio quest'ultimo risulta essere il materiale prevalentemente utilizzato per la produzione di mascherine filtranti grazie al basso costo e alla facilità di produzione di fili di dimensioni micrometriche (12).

### 1.1.3. Mascherine FFP

Le mascherine di tipo FFP (in inglese “respirators”) sono dispositivi utilizzati per prevenire l’inalazione di particelle che potrebbero risultare dannose all’uomo durante la respirazione come polveri, fumi, aerosol o patogeni. A differenza delle mascherine di tipo chirurgico, le mascherine di tipo FFP sono strutturate in modo da aderire in modo più conforme al viso in modo da risultare dei veri e propri “sigilli facciali”.

Le mascherine della categoria FFP (ovvero quelle che in Europa rispettano lo standard EN 149 (13) sono suddivise in tre categorie principali:

- FFP1: è la tipologia meno filtrante delle 3, deve avere un percentuale di filtrazione almeno dell’80% verso gli aerosol ed è la tipologia comunemente utilizzata per la protezione dalle polveri
- FFP2: il potere filtrante nei confronti degli aerosol deve essere almeno del 94%, ed è la tipologia comunemente più utilizzata nelle fonderie, nelle industrie del vetro e in quelle farmaceutiche. Nonostante la norma EN 149 non preveda come requisito per la certificazione la protezione dalle infezioni e dalle malattie trasmesse per via aerea, le mascherine FFP2 sono spesso usate in ambito medico con questo scopo

- **FFP3**: sono le mascherine con il più alto potere filtrante nei confronti degli aerosol, che non può essere minore del 99%. Esse permettono la protezione da particelle molto fini come quelle ceramiche o l'asbesto

Le mascherine FFP appartenenti ad ognuna delle tre le categorie possono inoltre essere dotate di un filtro, in grado di aumentare la protezione del soggetto che le indossa a discapito però di quella di chi lo circonda, in quanto l'aria espirata esce liberamente attraverso la valvola e non viene filtrata

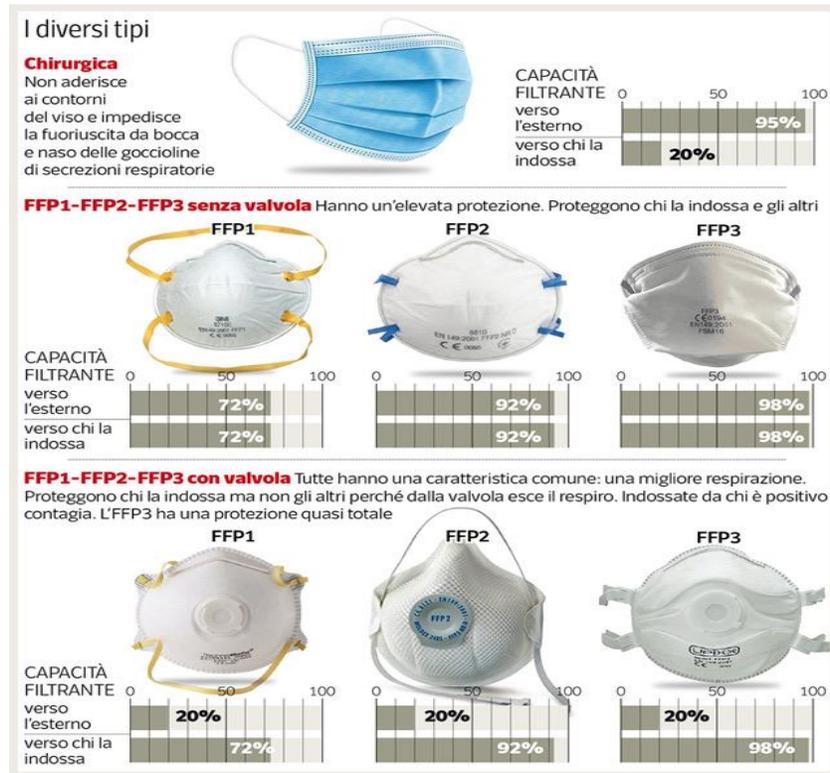


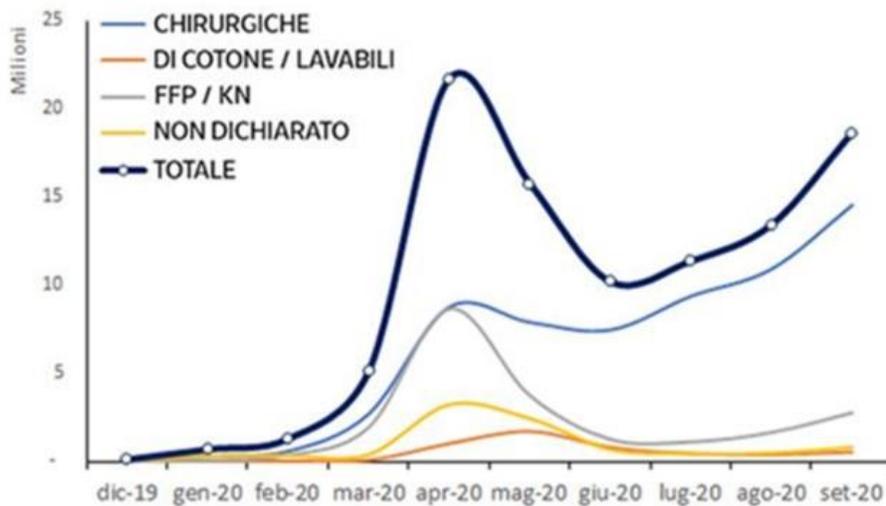
Figura 1.4: Paragone tra mascherine chirurgiche, FFP e FFP con valvola (14)

Come si può notare dai dati riportati nella Figura 1.4, se l'obiettivo è la protezione dell'indossatore e di chi gli sta intorno le mascherine di tipo FFP2 e FFP3 senza valvola risultano essere la scelta migliore, in quanto anche in caso di contatto stretto non prolungato con un soggetto positivo, l'utilizzo da parte di entrambe le persone di una mascherina di questo tipo previene il contagio.

Per questa ragione, durante il periodo di emergenza sanitaria (culminata con l'introduzione del lockdown e delle zone rosse) l'utilizzo delle mascherine FFP2 è stato reso obbligatorio alla popolazione. In particolare, durante i primi mesi di pandemia le vendite delle mascherine (sia chirurgiche che FFP) sono aumentate vertiginosamente per far fronte alle esigenze e agli obblighi imposti. Anche dopo l'arrivo dei primi vaccini contro il Covid-19, l'uso obbligatorio dei DPI è stato mantenuto negli ambienti chiusi, nelle scuole e sul posto di lavoro.

Nel grafico della Figura 1.5 sono riportati i dati di vendita delle mascherine (suddivise per tipologia) nei primi mesi del 2020:

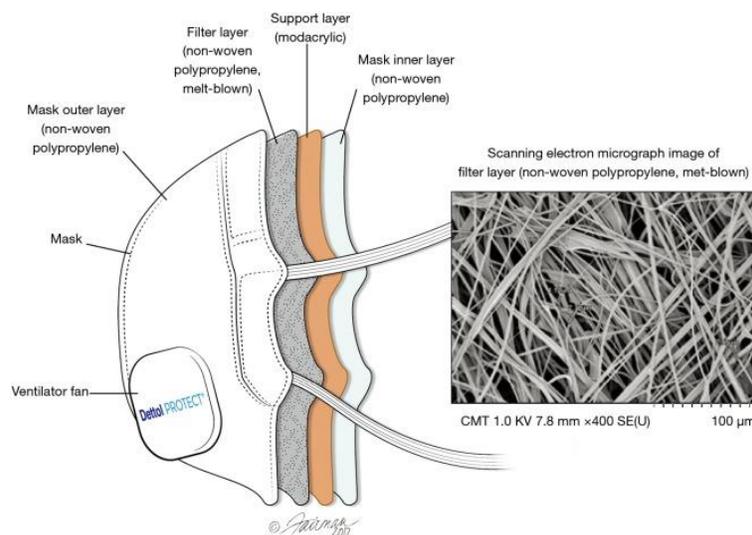
## IL NUMERO DI MASCHERINE VENDUTE IN ITALIA



**Figura 1.5:** Mascherine vendute in Italia, per tipologia, tra dicembre 2019 e settembre 2020 (15).

Come si può notare, dall'inizio dell'emergenza sanitaria (febbraio 2020) il numero di mascherine vendute in Italia è passato da circa 2mln di pezzi mensili ai 23 milioni di pezzi circa del mese di aprile. Di queste più del 60% era di tipo chirurgico o FFP2 (lo standard KN rappresenta l'equivalente del FFP per gli U.S.A.). Si nota inoltre come nel periodo di picco delle vendite, il numero di mascherine chirurgiche e FFP2 fosse comparabile.

Da un punto di vista della struttura, le mascherine FFP2 sono costituite da un numero di strati variabile, mai minore di 4. Le tecniche di produzione sono le stesse viste per le mascherine chirurgiche, ovvero il meltblowing e lo spunbonding. Tuttavia, la composizione dei singoli strati e l'ordine varia a seconda del produttore e delle specifiche funzioni che la mascherina deve svolgere. Un generico schema di una mascherina FFP2/NK95 viene rappresentato in Figura 1.6



**Figura 1.6:** Schema generico della struttura di una mascherina FFP2/NK95 (16)

Anche in questo caso, lo strato più esterno è composto da TNT prodotto per spunbonding, reso idrofobico in modo da prevenire l'ingresso di umidità da parte dell'esterno. Spostandosi verso l'interno si trova lo strato filtrante, spesso almeno 1mm, prodotto per meltblowing. In alcune mascherine, allo strato filtrante classico è accoppiato a un secondo strato filtrante (17). Il terzo strato è generalmente di natura modacrilica ed è aggiunto per garantire una migliore tenuta meccanica della mascherina che risulta così più spessa (16). In alcune mascherine, questo effetto viene invece ottenuto semplicemente aggiungendo uno strato in TNT prodotto per spunbonding. Infine, lo strato più interno è costituito nuovamente da uno strato di TNT idrofobico per evitare che l'umidità contenuta nel respiro vada a intaccare l'efficienza dello strato filtrante.

La presenza di uno o due strati in più, lo spessore maggiore dello strato filtrante e la completa adesione al profilo facciale sono i motivi che spiegano la differenza di efficienza di protezione tra mascherine chirurgiche e FFP2 (soprattutto per quanto riguarda la protezione in uscita dal soggetto)

#### 1.1.4. Fine vita e smaltimento

La crescente domanda di dispositivi di produzione individuale ha portato la catena di approvvigionamento a non essere in grado di soddisfare le richieste mondiali di DPI. A seguito della conversione di molte aziende produttive e all'aumento della produzione di quelle esistenti, il problema di reperibilità delle mascherine chirurgiche e FFP2 è stato superato.

Tuttavia, l'aumento vertiginoso della produzione e dell'uso delle mascherine ha aperto le porte a un nuovo problema, ovvero allo smaltimento di questi prodotti. Le materie plastiche con le quali vengono prodotte le mascherine rientrano tra i prodotti dell'industria petrolchimica, e non possono essere biodegradati (5). Ad oggi, in Italia, quando le mascherine cessano la loro funzione di dispositivo di protezione diventano un rifiuto comunale, che deve essere smaltito assieme agli altri rifiuti indifferenziati. In uno studio pubblicato dal Politecnico di Torino, è stato stimato che nel periodo di emergenza fossero necessarie circa 1 miliardo di mascherine ogni mese per coprire il fabbisogno della sola popolazione italiana, ovvero circa 0,6k / anno pro-capite di rifiuti generati a seguito dell'utilizzo di mascherine, per un totale di circa 35.000 tonnellate l'anno (equivalente a circa il 3% dell'attuale materiale plastico riciclato in Italia ogni anno) (18).

Appare evidente quindi, considerando come i DPI risultino essere il metodo più rapido per la protezione della popolazione anche in previsione di future epidemie e/o dalle malattie stagionali (5), trovare delle soluzioni in modo da evitare la messa in discarica di un così grande quantitativo di rifiuti. Le possibili alternative sono:

- Riutilizzo delle mascherine a seguito della sanificazione tramite trattamenti con Ozono, etanolo, UV. Si deve comunque considerare di dover utilizzare un trattamento che non alteri le proprietà della mascherina stessa.
- Utilizzo di materiali biodegradabili, come il PLA e la cellulosa. È comunque necessario che i dispositivi così prodotti rispettino ugualmente le norme vigenti per i DPI. Spesso infatti i materiali biodegradabili non sono compatibili con i processi di produzione previsti per quelli sintetici, e l'adeguamento comporterebbe costi non indifferenti.
- Riciclo del prodotto a fine vita. Le mascherine sono composte principalmente da TNT in poliolefine (PP e PE) che sono materiali altamente riciclabili. Risulta però necessario valutare se la presenza di strati composti da materiali diversi da quelli citati possa risultare problematica per le proprietà del prodotto riciclato.



**Figura 1.7:** mascherine usate raccolte come rifiuto sulla spiaggia (19).

In generale quindi, anche nel caso del riciclo è necessaria una fase di sanificazione secondo i metodi descritti in precedenza. Il materiale sanificato può quindi essere riciclato, previa suddivisione delle varie parti che compongono le mascherine: all'interno di un singolo dispositivo di protezione infatti, si possono individuare almeno tre categorie di materiali:

1. Gli strati filtranti, in tessuto non-tessuto prodotto secondo i metodi descritti nel paragrafo precedente
2. Gli elastici, in materiale elastomerico
3. Il supporto nasale, costituito da un filo metallico con un rivestimento in materiale plastico

La separazione delle varie parti deve quindi essere considerata un vero e proprio step del processo di riciclo, e deve essere eseguita a mano da un operatore oppure sfruttando i metodi di separazione già in uso per le materie plastiche (flottazione per i diversi polimeri, magneti per la separazione dei metalli, ecc.)

In aggiunta al volume di mascherine presenti tra i rifiuti, va inoltre considerato anche quello delle mascherine invendute, scadute e fuori norma: le mascherine presentano infatti una data di scadenza, al termine della quale non possono più essere commercializzate. È lecito pensare che l'aumento dei volumi produttivi visto negli ultimi due anni porterà ad avere nei successivi un gran numero di prodotti invenduti, nel momento in cui i DPI non saranno più necessari (o almeno non con la frequenza richiesta durante l'emergenza sanitaria). Spesso inoltre, i prodotti invenduti/non conformi costituiscono un ulteriore costo per l'ente distributore, in quanto oltre al prezzo di acquisto dal produttore si vanno ad aggiungere i costi di stoccaggio del prodotto (20).

### 1.1.5. Previsioni future

Nonostante lo stato di emergenza in molti paesi (tra i quali l'Italia) sia terminato, il problema dello smaltimento delle mascherine di tipo chirurgico e FFP2 non può considerarsi superato. Oltre, come detto nel paragrafo precedente, a tutti i prodotti invenduti attualmente presenti sul mercato è necessario considerare come il numero di questi dispositivi di protezione individuale usati ogni anno sia destinato a non tornare ai livelli pre-pandemia, come dimostrano i dati riportati in Figura 1.8.

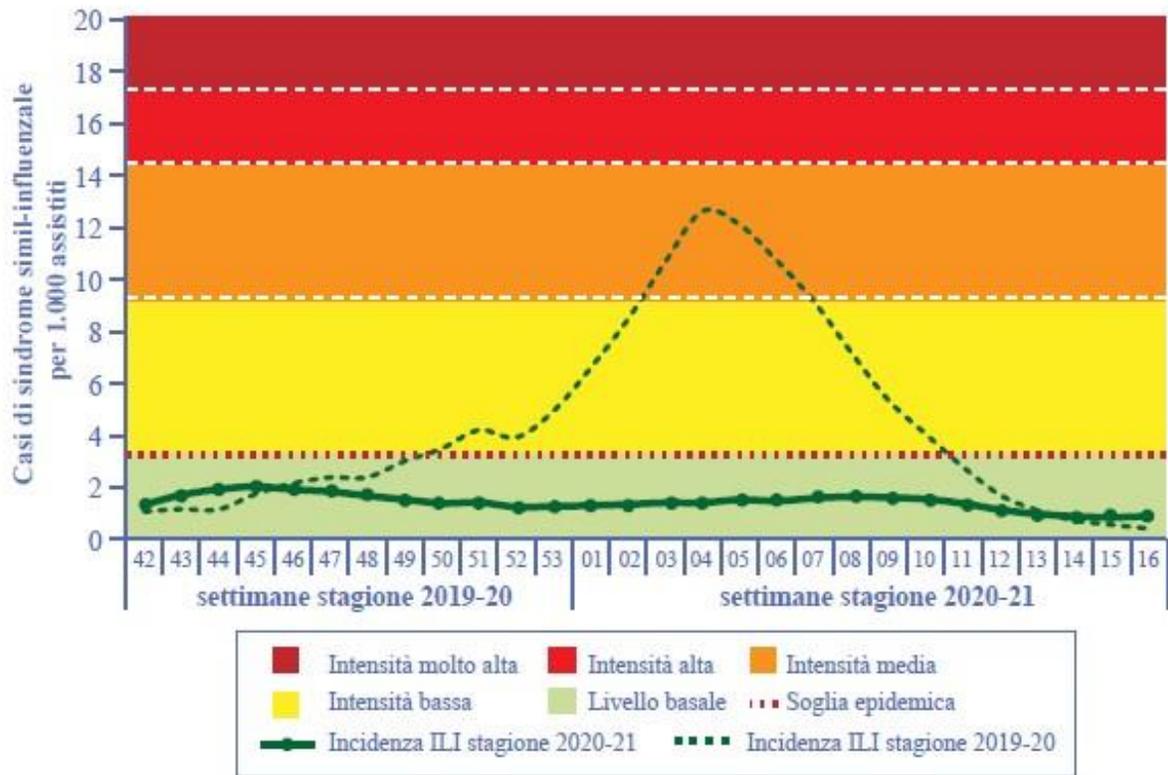


**Figura 1.8:** Valore del mercato delle mascherine chirurgiche dal 2018 al 2022 con previsione per l'anno 2023 (21).

Nel 2023 infatti, il valore previsto per il mercato delle sole mascherine chirurgiche negli Stati Uniti è di circa 73 milioni di dollari, circa il 25% in più rispetto al 2019. Il principale motivo che spiega questo dato (escludendo ovviamente casi futuri di pandemie) riguarda la presa di coscienza della popolazione mondiale riguardo all'effettiva efficacia dei dispositivi di protezione individuale. Nei mesi in cui le mascherine, così come le altre misure di contenimento del virus, sono state obbligatorie si è riscontrata nella popolazione una notevole diminuzione dei casi di influenza stagionali o di sindromi simil-influenzali (ILI), come si può vedere in Figura 1.9.

In molti paesi (ad esempio il Giappone, la Corea del Sud e la Cina), l'uso delle mascherine nei luoghi affollati come i mezzi pubblici o le principali strade delle metropoli è già da anni un'abitudine nel segno del rispetto reciproco.

Per tutti i motivi elencati, appare evidente come la questione dello smaltimento sostenibile dei dispositivi di protezione individuale sia di cruciale importanza al fine di evitare di peggiorare una situazione globale già precaria riguardo ai rifiuti composti da materie plastiche.



**Figura 1.9:** Paragone tra i casi di sindrome simil-influenzale (ILI) nella stagione 2019-20 (linea tratteggiata) e 2020-21 (linea piena) (22).

## 1.2. Il riciclo

In generale, per riciclo si intende tutto l'insieme delle strategie volte al recupero di materiali dai rifiuti, affinché essi vengano riutilizzati e non smaltiti. Possono essere riciclate le materie prime, i semilavorati, le materie di scarto derivanti da processi di lavorazione e ovviamente il materiale a fine vita, ovvero il materiale componente oggetti che hanno esaurito la funzione per la quale erano stati realizzati (23).

Lo scopo del riciclo è quello di prevenire lo spreco di materiali potenzialmente ancora utili, in modo quindi da ridurre il consumo di materie prime (che sono limitate), di energia e di conseguenza l'emissione di gas serra.

Negli ultimi anni, nel mondo, si è fatto strada il concetto di "Economia Circolare" in sostituzione della attuale economia di tipo lineare. L'economia circolare è "un modello di produzione e consumo che implica condivisione, prestito, riutilizzo, riparazione, ricondizionamento e riciclo dei materiali e prodotti esistenti il più a lungo possibile" (24). In questo modo è possibile estendere il ciclo di vita dei prodotti, contribuendo a ridurre i rifiuti al minimo. Una volta che il prodotto ha terminato la sua funzione, i materiali di cui è composto vengono infatti reintrodotti, laddove possibile, nel ciclo economico. In questo modo si possono (almeno teoricamente) continuamente riutilizzare all'interno del ciclo produttivo generando ulteriore valore. I principi dell'economia circolare contrastano con il tradizionale modello economico lineare, fondato invece sul tipico schema "estrarre, produrre, utilizzare e gettare". Il modello economico tradizionale dipendeva dalla disponibilità di grandi quantità di materiali e energia facilmente reperibili e a basso prezzo, presupposti che non possono essere considerati validi a lungo termine.



Figura 1.10: Schema concettuale dell'economia circolare (24).

È importante sottolineare come nello schema proposto dall'Unione Europea sia presente un passaggio di "consumo, uso, riutilizzo e riparazione". Il primo passo quindi per la transizione da una non più sostenibile economia lineare a una economia circolare è quindi l'attenzione da parte del consumatore a non considerare rifiuto un manufatto che può ancora essere riparato o riutilizzato per uno scopo diverso da quello originario.

### 1.2.1. Il riciclo delle materie plastiche

Il riciclo delle materie plastiche può essere classificato in quattro categorie principali, a seconda dell'origine del materiale da riciclare o dalla tipologia di processo.

- Riciclo Primario: Consiste nel recupero del materiale da pezzi difettosi o dagli scarti degli oggetti stampati o estrusi, che andrebbero altrimenti buttati. Il materiale così raccolto presenta una degradazione minima, dovuta solamente ai processi di lavorazione a cui è stato sottoposto.
- Riciclo Secondario: Consiste nel recupero del materiale post-consumo, ovvero di materiale a fine vita. Il materiale così raccolto presenta un livello di degradazione variabile ed è spesso utilizzato per produrre manufatti che richiedono proprietà minori rispetto a quelle dei materiali di partenza.
- Riciclo Terziario (o feedstock): I rifiuti destinati a questo tipo di riciclo vengono riconvertiti in materie prime (monomeri e oligomeri) tramite processi termici e/o chimici e quindi recuperati e utilizzati come tali per produrre nuovo polimero. In questo modo, viene totalmente perso il valore aggiunto per la conversione dei suddetti monomeri in polimero.
- Riciclo Quaternario: In questo caso, ad essere recuperato non è il materiale in se ma l'energia generata dalla sua combustione. Il processo è effettuato in appositi impianti di incenerimento (con il problema dei gas combustibili e dello smaltimento dei residui solidi). Più che riciclo, in questo caso si parla quindi di *recupero energetico*.

#### Riciclo Meccanico

Il riciclo primario e secondario sono comunemente definiti *riciclo meccanico*. Il materiale da riciclo meccanico primario, ovvero gli scarti di produzione, è puro e poco diverso dal vergine; può quindi essere granulato e riutilizzato direttamente in sede di produzione come aggiunta al polimero vergine in quantità generalmente non superiori al 20% (23).

Il riciclo meccanico interessa sia i materiali termoplastici sia quelli termoindurenti (nonostante i primi siano maggiormente idonei per la rilavorazione (25) e consiste nella produzione di nuove materie prime (a partire dai rifiuti) che possono essere impiegate nella realizzazione di nuovi manufatti. Al fine di garantire una buona qualità dei prodotti, è necessario effettuare una selezione che garantisca la pulizia e l'omogeneità del materiale di riciclo eliminando eventuali frazioni estranee come vetro, carta, alluminio, e suddividendo quanto recuperato secondo la tipologia del polimero. Le metodologie impiegate a tal fine prevedono diverse tipologie di separazione, tra cui quelle magnetica, elettrostatica, per flottazione (sfruttando le differenze di densità) e per proprietà aerodinamiche. Una volta divisi, i polimeri sono avviati alle fasi successive.

La prima operazione cui sono sottoposti è la triturazione, che produce la frantumazione grossolana del materiale portandolo ad assumere dimensioni di pezzatura omogenea anche se di forma irregolare. Questo passaggio è particolarmente importante ai fini della processabilità del materiale trattato, perché facilita la lavorazione del prodotto a valle della filiera di recupero.

La triturazione è seguita dal lavaggio, effettuato per rimuovere eventuali residui di materiali non plastici che potrebbero compromettere il processo di riciclo. Il lavaggio può essere fatto in vasca, con raccolta sul fondo dei corpi estranei, o tramite getto su nastro, con asportazione delle parti indesiderate per effetto meccanico dell'acqua. Per alcuni prodotti, come parti di bottiglia o manufatti stampati, per i quali sono utilizzate etichette adesive, si ricorre al trattamento del materiale con soluzioni basiche per realizzare la separazione dell'etichetta e della colla.

Dopo il lavaggio i prodotti rigidi sono inviati alla macinazione e successivamente all'essiccamento, mentre per i prodotti morbidi il processo è inverso. La macinazione prevede un'ulteriore riduzione della pezzatura del materiale, mentre l'essiccamento consiste nella centrifugazione e nell'asciugatura in corrente d'aria del prodotto per eliminare completamente l'acqua (26).

Nel caso le procedure di separazione risultino troppo onerose (ad esempio per miscele polimeriche e non per semplici accoppiamenti meccanici di polimeri differenti) è possibile riprocessare i materiali in miscela. Ciò ovviamente comporta un abbassamento generale delle proprietà del materiale riciclato: oltre alla degradazione inevitabile dovuta ai processi di lavorazione infatti, si deve considerare la presenza di fasi immiscibili con una debole adesione all'interfaccia che riducono ulteriormente le proprietà del manufatto finale. Per ovviare a questo problema, si può ricorrere all'uso di compatibilizzanti.

### 1.2.2. Il riciclo in Italia

Il riciclo delle materie plastiche in Italia è di competenza del CONAI. Il CONAI è un Consorzio privato senza fini di lucro che costituisce in Italia lo strumento attraverso il quale i produttori e gli utilizzatori di imballaggi garantiscono il raggiungimento degli obiettivi di riciclo e recupero dei rifiuti di imballaggio previsti dalla legge (27). Fanno parte di CONAI più di un milione di imprese e enti locali produttori di imballaggi.

Il modello proposto da CONAI basa la sua forza sul principio della "responsabilità condivisa", che presuppone il coinvolgimento di tutti gli attori della gestione dei rifiuti: le imprese, che producono e utilizzano gli imballaggi; la Pubblica Amministrazione, che stabilisce le regole per la gestione dei rifiuti sul territorio; i cittadini, che con il gesto quotidiano della raccolta differenziata danno inizio ad un processo virtuoso per l'ambiente e infine le aziende che si occupano in modo concreto del riciclo.

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. Le aziende aderenti al Consorzio versano un Contributo obbligatorio (CAC, Contributo Ambientale CONAI) che rappresenta la forma di finanziamento che permette a CONAI di intervenire a sostegno delle attività di raccolta differenziata e di riciclo dei rifiuti di imballaggi (28).

L'attività di recupero del CONAI è organizzata in sei consorzi:

1. RICREA, per i materiali in acciaio
2. CIAL, per i materiali in alluminio
3. COMIECO per la carta e il cartone

4. RILEGNO per i materiali in legno
5. COREVE per il vetro
6. COREPLA per la plastica

### COREPLA

Il consorzio COREPLA conta oggi circa 2500 imprese, e raggiunge il 96% dei comuni italiani (29). I principali obiettivi a cui adempie sono:

- Supporto ai comuni nello sviluppo dei servizi di raccolta differenziata dei rifiuti di imballaggi in plastica
- Avvio al riciclo del materiale raccolto facendosi carico delle lavorazioni preliminari (descritte in seguito) indispensabili per rendere il riciclo possibile e economicamente sostenibile
- Sensibilizzazione dei cittadini, imprese ed istituzioni per una migliore gestione degli imballaggi in plastica

È importante sottolineare quindi come, sul territorio, la raccolta differenziata in Italia venga gestita in modo autonomo dai singoli comuni. Una volta conferiti i rifiuti presso i centri di selezione sparsi sul territorio nazionale, COREPLA si occupa di effettuare (o di commissionare in modo diretto) i passaggi di recupero e le lavorazioni preliminari, che consistono in:

#### Vagliatura

Il materiale viene introdotto in un cilindro rotante dotato di pareti forte che permette, per azione gravitazionale, l'eliminazione dello scarto fine inferiore ai 50mm. Il materiale in uscita dal vaglio viene condotto attraverso un sistema di aspirazione che separa i film e i sacchetti in PE e plastiche miste dagli imballaggi più pesanti.

#### Selezione

Attualmente, il sistema di selezione e suddivisione dei vari polimeri è svolto da detector ottici, che sfruttando l'emissione e la riflessione delle onde elettromagnetiche determinano la natura del polimero in esame. Tramite ugelli e soffiatori, quindi, il polimero individuato viene indirizzato verso la specifica linea di recupero. Questo metodo ha sostituito negli ultimi anni la selezione manuale da parte di un operatore (soggetta a un maggior numero di errori e con efficienza minore), che rimane tuttavia presente a valle del processo per un ulteriore controllo.

Al termine della fase di selezione, i materiali sono organizzati in balle e venduti in lotti agli impianti di riciclo privati tramite aste telematiche.

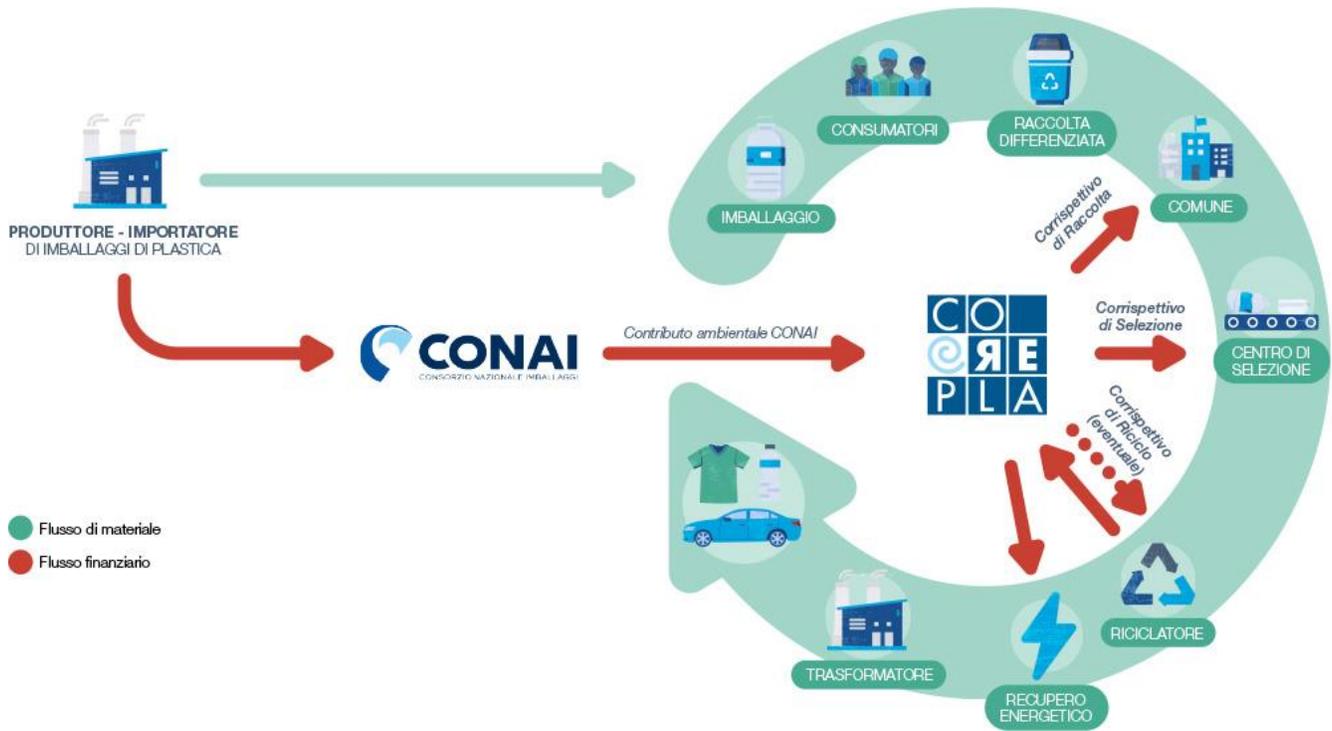


Figura 1.11: Schema delle interazioni (finanziarie in rosso, riguardanti il materiale in verde) di COREPLA (29).

### Analisi quantitative

L'Istituto per la Promozione delle Plastiche da Riciclo (IPRR) ha pubblicato nel 2021 l'aggiornamento relativo all'anno 2020 dei volumi di materie plastiche utilizzati dall'industria di trasformazione nazionale, in continuità con le rilevazioni effettuate gli anni precedenti. I risultati sono riportati in Figura 1.10

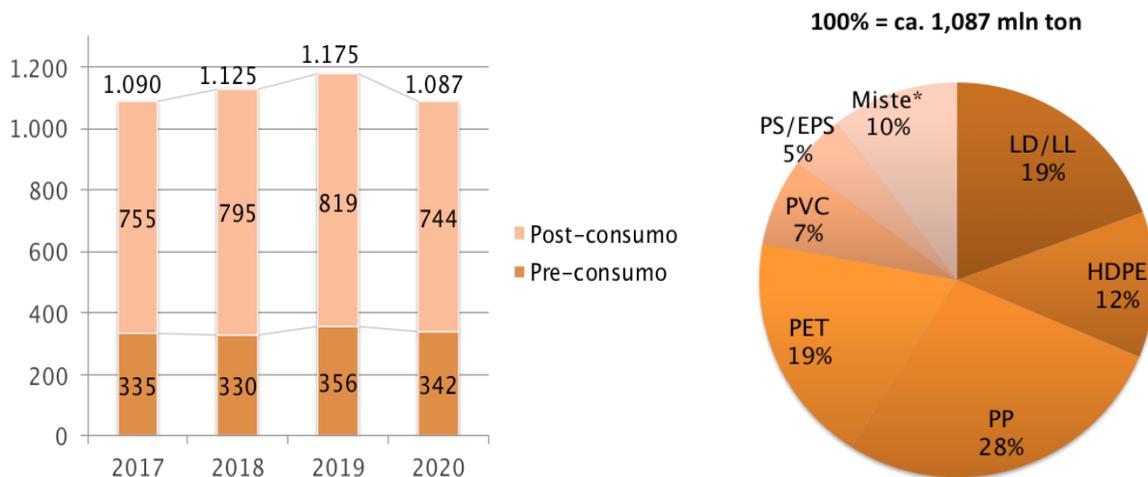


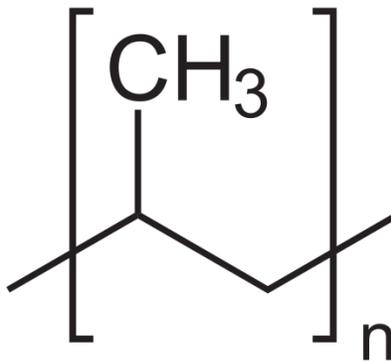
Figura 1.12: Quantitativi di materie plastiche processate nel 2020 (sx) e loro ripartizione per tipologia di polimero (dx) (30).

I dati riportati nella Figura 1.12 a sinistra sono in kton. Si nota come dal 2017 il volume complessivo di materiale riciclato utilizzato sia aumentato anno dopo anno; la flessione del 2020, peraltro attesa (30), è ovviamente dovuta alla brusca diminuzione dei consumi delle attività commerciali e delle attività all'aperto. In particolare, l'aumento più netto è stato evidenziato per le materie plastiche raccolte post-consumo.

A destra invece, dalla ripartizione delle tipologie di materie plastiche, si può notare come le poliolefine (PE e PP) compongano circa il 60% del volume dei polimeri riciclati impiegati nell'industria.

### 1.2.3. Il Polipropilene

Il Polipropilene (PP) è un polimero termoplastico molto diffuso in commercio, in quanto grazie alla sua versatilità e al suo basso costo può essere utilizzato in numerosi ambiti. Ha formula chimica  $(C_3H_6)_n$  ed è ottenuto dalla poliaddizione di monomeri di propilene.



**Figura 1.13:** Struttura del Polipropilene (PP) (31)

Il PP presenta una notevole resistenza chimica a vari tipi di sostanze e un'elevata resistenza all'umidità. È inoltre inodore e facilmente processabile. I principali settori di utilizzo sono quello alimentare, quello automobilistico e quello tessile (sotto forma di tessuto non tessuto, TNT).

La menzionata versatilità però ha portato al raggiungimento di volumi di produzione molto elevati negli ultimi anni, con conseguente aumento della quantità di manufatti in PP nelle discariche. Con questo tipo di smaltimento però il PP non si decompone prima di 20-30 anni (32); appare quindi ovvio come la via del riciclo sia la strada da preferire per un materiale come il PP che si presta molto bene ad essere riprocessato.

La filiera di riciclo del PP, una volta separato dalle altre materie plastiche, segue i generali passaggi del riciclo dei polimeri. In particolare è organizzata in:

- Raccolta: Il PP viene prelevato dai centri di smistamento delle materie plastiche (vedi paragrafo 1.2.2.) e compattato
- Suddivisione e Pulizia: Il processo prosegue con una ulteriore separazione del PP da possibili contaminanti, spesso tramite processi che sfruttano la differenza di densità tra i vari polimeri (vasche di flottazione). L'assenza di sostanze estranee è infatti un parametro chiave per la determinazione della qualità del prodotto della filiera di riciclo. Nel caso di densità simili o non distinguibili in vasche contenenti acqua, è possibile utilizzare delle soluzioni a densità variabile inserendo nell'acqua specie come il metanolo (densità della soluzione minore di quella dell'acqua) o NaCl (densità della soluzione maggiore di quella dell'acqua). La pulizia è una fase molto importante, perché devono essere eliminate tutti i possibili residui di natura chimica derivanti dalla precedente vita dell'oggetto. Una ulteriore suddivisione viene effettuata in base al colore, in modo da distinguere il materiale trasparente (con un maggior valore aggiunto nel recupero) da quello colorato.
- Asciugatura e triturazione: Una volta che il materiale plastico è stato pulito e suddiviso si procede alla fase di riduzione delle dimensioni, in modo da ridurre il volume totale e creare un feedstock omogeneo per le successive lavorazioni.
- Compounding: È la fase di riciclo vero e proprio. I frammenti ottenuti nello step precedente vengono inseriti all'interno di un estrusore, eventualmente additivati secondo le proprietà da conferire al materiale finale ed estrusi in modo da ottenere dei pellet (o dei granuli)

Una alternativa al riciclo meccanico appena descritto è il riciclo terziario, ovvero la rottura dei legami della catena polimerica ad opera di sostanze chimiche o calore per ottenere al termine del processo nuovi monomeri. È un metodo che permette tramite polimerizzazione l'ottenimento di un materiale simile a quello vergine.

Un'ulteriore alternativa risiede nel recupero energetico. Tuttavia, questa soluzione è da considerarsi valida soltanto per materiali che sono stati sottoposti più volte alla procedura di riciclo, e le cui proprietà risultano quindi troppo lontane da quelle del polimero vergine.



**Figura 1.14:** simbolo di riciclabilità di un prodotto in PP (33)

## 2. Materiali e metodi

### 2.1. Materiali

#### 2.1.1. Mascherine Chirurgiche

Il primo materiale utilizzato nel lavoro di ricerca sono state le mascherine di tipo chirurgico, di colore azzurro, provenienti da una raccolta effettuata dal Comune di Mondovì in diverse scuole e fabbriche del territorio, sanificate con un procedimento ad ozono. Ai fini dell'utilizzo, è stato necessario compiere alcune operazioni che possono essere descritte come segue:

- Rimozione della parte metallica deformabile che serve ad adattarsi alla forma del naso, in quanto appunto costituita da materiale ferroso e non compatibile con le lavorazioni. La rimozione è stata effettuata tramite un'incisione della guida all'interno della quale è riposto il filo metallico che è stato quindi estratto e messo da parte.
- Rimozione degli elastici della mascherina, composti anch'essi da materiale (di natura elastomerica) non compatibile con le lavorazioni e non di interesse per lo scopo del lavoro di tesi. Durante la rimozione manuale è stato necessario porre particolare attenzione a non lasciare possibili residui derivanti dalla zona di termo-saldatura tra corpo della mascherina ed elastico.



**Figura 2.1:** Sacchetti di stoccaggio delle mascherine usate sanificate e certificate di avvenuta sanificazione

#### 2.1.2. Mascherine FFP2

Il secondo materiale utilizzato sono state le mascherine di tipo FFP2. La raccolta delle suddette è avvenuta direttamente presso la sede di Alessandria del Politecnico di Torino, tramite appositi contenitori in modo da evitare contaminazioni da parte di altre tipologie di rifiuto.

A seguito della raccolta, le mascherine sono state suddivise separando quelle di colore bianco da quelle di altri colori. Per effettuare le varie lavorazioni si è scelto di utilizzare solamente le mascherine di colore bianco, in quanto presenti in maggiore quantità e più largamente diffuse nella quotidianità.

Successivamente, è stato necessario un processo di sanificazione in stufa a 100°C per circa 120min. Anche in questo caso si è proceduto quindi alla separazione della parte metallica, avendo cura di togliere anche un'eventuale cuscinetto nasale in materiale spugnoso presente in alcune mascherine per motivi di comfort, e successivamente degli elastici con le medesime attenzioni riportate nel paragrafo precedente circa le mascherine chirurgiche.

## 2.2. Strumenti e metodi

### 2.2.1. Caratterizzazione mascherine FFP2

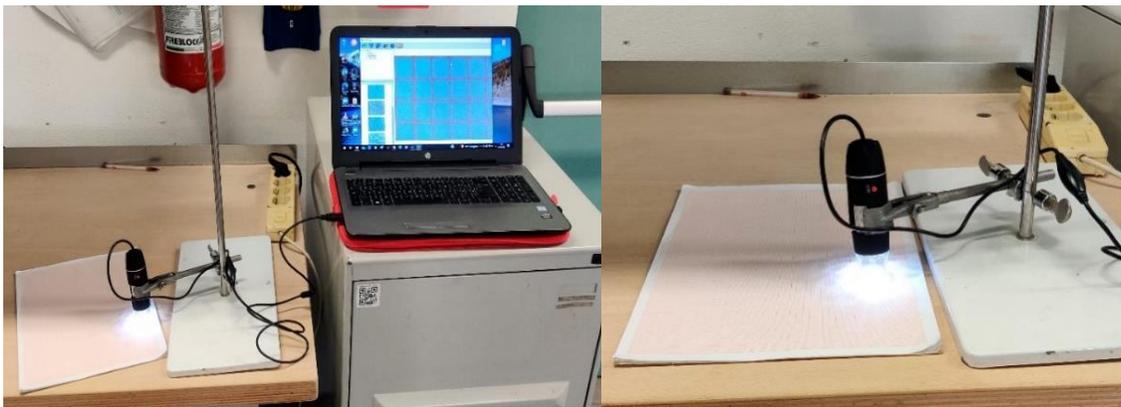
#### Caratterizzazione estetica e ottica

Il primo metodo utilizzato per la caratterizzazione delle mascherine FFP2 si è basato su criteri estetici e ottici utilizzati al fine di determinare le varie tipologie di mascherine presenti tra quelle raccolte. Dal punto di vista estetico, oltre al colore bianco già citato, sono stati presi in esame tre parametri principali:

- Numero di strati
- Tipologia degli strati
- Ordine degli strati

A seguito di questa suddivisione, una volta individuata una mascherina “master” (scelta in base alla tipologia più comune presente tra quelle disponibili), è stata effettuata un'analisi ottica dei vari strati tramite un microscopio posizionato su di un sostegno verticale che ne garantisse lo scorrimento (Figura 2.3), in modo da poter mettere a fuoco il più possibile le immagini.

Dopo la cattura dell'immagine, avendo cura di non modificare l'altezza dello strumento, sono stati presi per ogni foto dei riferimenti spaziali su carta millimetrata in modo da poter fornire un'indicazioni sulle dimensioni.



**Figura 2.3:** Videocamera ottica su supporto scorrevole

## Caratterizzazione Chimica – Spettroscopia Infrarossa FTIR

La spettroscopia infrarossa (IR) è una tecnica spettroscopica di assorbimento utilizzata per lo studio dei legami chimici nella caratterizzazione dei materiali. Questa tecnica si basa sul fenomeno per cui una molecola passa dal suo stato vibrazionale fondamentale ad uno stato vibrazionale eccitato quando viene assorbito un fotone infrarosso. Il tipico spettro infrarosso mette in relazione una scala di frequenze espresse in numero d'onda, con la percentuale di trasmittanza.

La variante utilizzata per questo lavoro di tesi è la spettroscopia IR a trasformata di Fourier (FT-IR), che utilizza un interferometro per scansionare tutte le frequenze presenti nella radiazione IR generata dalla sorgente. Si ottiene un interferogramma che mostra la rappresentazione dell'intensità nel dominio del tempo, ma applicando la trasformata di Fourier è possibile ottenere lo spettro infrarosso, ovvero la rappresentazione dell'intensità nel dominio della frequenza.

Il macchinario utilizzato è il Frontier Spectrofotometer (Figura 2.4), commercializzato da Perkin Elmer. Per questo lavoro di tesi, la spettroscopia FTIR è stata utilizzata per l'analisi degli strati della mascherina master e di quelli esteticamente diversi delle altre mascherine, al fine di chiarirne la natura chimica tramite il confronto con gli spettri presenti in letteratura. L'analisi è stata condotta nell'intervallo tra  $4000\text{cm}^{-1}$  e  $400\text{cm}^{-1}$ , utilizzando come fonte un cristallo di diamante e una risoluzione pari a  $4\text{cm}^{-1}$ , con 16 scansioni per ogni spettro



**Figura 2.4:** Frontier Spectrofotometer

## Caratterizzazione Termica - DSC

L'analisi DSC permette di misurare la differenza di flusso di calore associato alle transizioni termiche tra il campione da analizzare e uno di riferimento quando entrambi sono sottoposti ad un programma controllato di temperatura. È quindi possibile determinare a quale temperatura – o intervallo di temperature – avvengono delle transizioni e di misurare in maniera quantitativa le energie associate.

Il campione da analizzare è posto all'interno di un crogiolo di alluminio mentre il riferimento è costituito da un crogiolo vuoto. L'analisi DSC fornisce la velocità del flusso di calore ( $dQ/dt$ ) in funzione della temperatura. Mettendo questo dato sotto forma di grafico, è possibile quindi tramite analisi DSC risalire alle temperature caratteristiche dei materiali polimerici (temperatura di transizione vetrosa  $T_g$ , temperatura di fusione e eventuale temperatura di cristallizzazione) e le entalpie di fusione e cristallizzazione. In prima analisi, tutti gli strati delle mascherine sono stati analizzati con un singolo ciclo di riscaldamento da 20°C a 270°C, a 10°C/min. Successivamente, a seguito dei risultati dell'analisi IR sono stati effettuati dei riscaldamenti da 20°C a 300°C (sempre a 10°C/min) in modo da poter evidenziare le caratteristiche termiche di polimeri la cui  $T_{fus}$  si trova a  $T > 270^\circ\text{C}$ . Inoltre, per cancellare la storia termica del materiale, è stata condotta una ulteriore analisi in 3 step:

1. Riscaldamento da 20°C a 270°C, a 10°C/min
2. Raffreddamento controllato per ripristinare la storia termica del materiale
3. Secondo riscaldamento fino a 270°C, a 10°C/min

A seguito dell'ottenimento delle curve  $dQ/dt - T$  è stato possibile, ove presente un solo picco di fusione, calcolare la percentuale di cristallinità del materiale (indicata con  $\chi_c$ ) tramite la formula (2.1.)

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

Dove  $\Delta H_m$  (J/g) rappresenta l'entalpia di fusione del campione e  $\Delta H_m^0$  (J/g) rappresenta l'entalpia di fusione del polimero cristallino al 100% .

Lo strumento utilizzato è il DSC Q20, prodotto da TA Instruments, riportato in figura 2.5



**Figura 2.5:** DSC Q20

## Caratterizzazione Termica – TGA

L'analisi termogravimetrica (TGA) consiste nella registrazione della variazione della massa di un campione sottoposto ad una rampa di temperatura. La misura viene effettuata con una microbilancia, sensibile alle variazioni di massa dovute allo sviluppo o all'assorbimento di gas, mentre il campione è posto in una fornace. Le misure che si possono ricavare da questo tipo di analisi riguardano la stabilità alla temperatura di un materiale e il suo comportamento nel processo di degradazione fino alla produzione di composti volatili. Il risultato della prova viene visualizzato su di un grafico che riporta in ascissa la temperatura e in ordinata la variazione di massa (in percentuale).

Per il lavoro di tesi la TGA è stata utilizzata per determinare la perdita di peso e di conseguenza gli eventuali residui nei materiali a seguito della decomposizione. In particolare, si è voluta verificare la possibile presenza di additivi nel materiale polimerico componente gli strati delle mascherine e l'avvenuta miscelazione per quanto riguarda i blend.

Lo strumento utilizzato è TGA Discovery, della TA Instruments (figura 2.6). Le prove sono state effettuate su campioni di circa 10mg posizionati in un crogiolo di allumina a T controllata e sottoposti a una rampa di riscaldamento da 50°C a 700°C, in aria.

A seguito dei risultati delle altre caratterizzazioni è stata effettuata una ulteriore analisi, con gli stessi parametri, ma in atmosfera inerte utilizzando N<sub>2</sub> gassoso.



**Figura 2.6:** TGA Discovery

## 2.2.2. Preparazione dei blend e caratterizzazione

### 2.2.2.1. Granulazione

Prima di procedere alla creazione dei vari blend polimerici contenenti diverse percentuali di materiale proveniente da mascherine chirurgiche e FFP2, è stato necessario ridurre i materiali di partenza sotto forma di granuli in modo da poterli inserire all'interno degli strumenti per le successive lavorazioni. Il procedimento di granulazione è stato effettuato in due step successivi:

#### Pressatura a caldo

Le mascherine sono state inizialmente pressate al fine di ottenere lastre compatte più fragili e quindi facilmente granulabili per via meccanica. È stata perciò utilizzata una pressa a piani caldi, modello P200T della Collin (Figura 2.7). Lo strumento è costituito da due piatti, uno fisso e uno mobile, tra i quali vengono posizionate due lastre metalliche (rivestite in teflon per evitare fenomeni di adesione con il materiale polimerico) con all'interno lo stampo. Lo strumento consente inoltre di applicare una pressione tramite un pistone collegato alla piastra fissa inferiore.



**Figura 2.7:** Pressa p200T

Per la realizzazione delle lastre è stato utilizzato uno stampo di dimensioni 170x170x3 mm, all'interno del quale sono state poste le mascherine chirurgiche (20 mascherine per ciclo) e le FFP2 tagliate in modo da occupare in modo omogeneo tutto lo spazio (circa 15 mascherine per ciclo). Per la pressatura delle mascherine chirurgiche è stato necessario ripiegarle su loro stesse per evitare la fuoriuscita laterale di materiale dallo stampo

Le lastre prodotte hanno una massa di circa 60g e l'operazione è stata ripetuta al fine di avere circa 500g di materiale di entrambe le tipologie.

Il ciclo di pressa è stato svolto a  $T=180^{\circ}$  per un tempo di 4 minuti, suddivisi come segue:

- 00:00 – 00:30 – mantenimento delle piastre a distanza ravvicinata per un iniziale rammollimento del al fine di facilitare la corretta chiusura delle piastre
- 00:30 – 02:00 – chiusura della pressa fino a fine corsa e mantenimento in temperatura a  $180^{\circ}\text{C}$
- 02:00 – 03:00 - innalzamento pressione da 0 a 50bar
- 03:00 – 04:00 – innalzamento pressione a 100bar
- Raffreddamento ad acqua delle piastre fino a circa  $75^{\circ}\text{C}$  e successiva estrazione dello stampo



**Figura 2.8:** Disposizione delle mascherine chirurgiche e lastra ottenuta dal ciclo di pressatura



**Figura 2.9.** Disposizione delle mascherine FFP2 e lastra ottenuta dal ciclo di pressatura

## Granulazione

Una volta ottenute, le lastre di mascherine pressate sono state spezzate in pezzi di dimensioni ridotte e inserite nel granulatore Piovan (Figura 2.10) con lo scopo di ottenere granuli con una dimensione utile per le successive lavorazioni. Il materiale viene inserito dall'alto nella camera di granulazione nella quale delle lame montate su dei supporti rotanti procedono al taglio delle lastre. I granuli così prodotti cadono per gravità su di una griglia che funge da setaccio (con fori circolari di diametro  $d=5\text{mm}$ ) e, se di dimensioni inferiori, si depositano sul fondo del macchinario dove è stato precedentemente inserito manualmente un sacchetto per la raccolta.



**Figura 2.10:** Granulatore Piovan (sx), granuli di mascherine usate (dx)

### 2.2.2.2. Produzione dei blend

#### Mini-estrusore

Lo strumento usato per la produzione dei blend polimerici in piccola scala è il mini-estrusore modello Xplore MC 15 (figura 2.11). Si tratta di un estrusore bivate di dimensioni contenute che ha il vantaggio di utilizzare quantità ridotte di materiale (la capienza massima della camera è circa 15g). È stato scelto come strumento iniziale per produrre i blend in quanto consente di avere abbastanza materiale per le successive caratterizzazioni (provini per reometro e DSC) senza però utilizzare una elevata quantità dei materiali di partenza.

Lo strumento presenta due viti co-rotanti coniche dal profilo fisso, e consiste quindi in un sistema chiuso con un canale di ricircolo che permette di mantenere il materiale all'interno della camera per il tempo desiderato. Il software di controllo dello strumento permette di impostare la temperatura dei vari segmenti della camera (impostata in questo caso uguale per tutti date le dimensioni ridotte), la velocità delle viti e il tempo di processo. Questi parametri possono essere impostati in modo indipendente nelle varie fasi della lavorazione del polimero, ovvero:

*Pre-heating* , ovvero la fase di preriscaldamento

*Filling*, la fase in cui si riempie la camera con il polimero in forma di pellet/granuli

*Processing*, ovvero la fase di lavorazione vera e propria

*Estrusione*, in cui si ha la fuoriuscita del materiale lavorato sotto forma di filo continuo

In questo lavoro di tesi sono stati individuati 5 possibili blend (oltre ai due materiali di partenza), distinti in base alla percentuale di mascherine FFP2 presenti. I 7 materiali prodotti saranno quindi:

- 100% mascherine chirurgiche
- 90% chirurgiche – 10% FFP2
- 70% chirurgiche – 30% FFP2
- 50% chirurgiche – 50% FFP2
- 30% chirurgiche – 70% FFP2
- 10% chirurgiche – 90% FFP2
- 100% mascherine di tipo FFP2

Sono stati scelti dei parametri di processo costanti per tutte le lavorazioni, riassunti nella Tabella 2.1.

**Tabella 2.1:** Parametri di processo per il mini-estrusore

<b>Parametro</b>	<b>Valore</b>
<i>Temperatura (°C)</i>	190
<i>Velocità delle viti durante il riempimento(rpm)</i>	50
<i>velocità delle viti durante il processo (rpm)</i>	100
<i>velocità delle viti durante l'estrusione (rpm)</i>	70
<i>Tempo di processo (minuti)</i>	3

### Estrusore bivite co-rotante

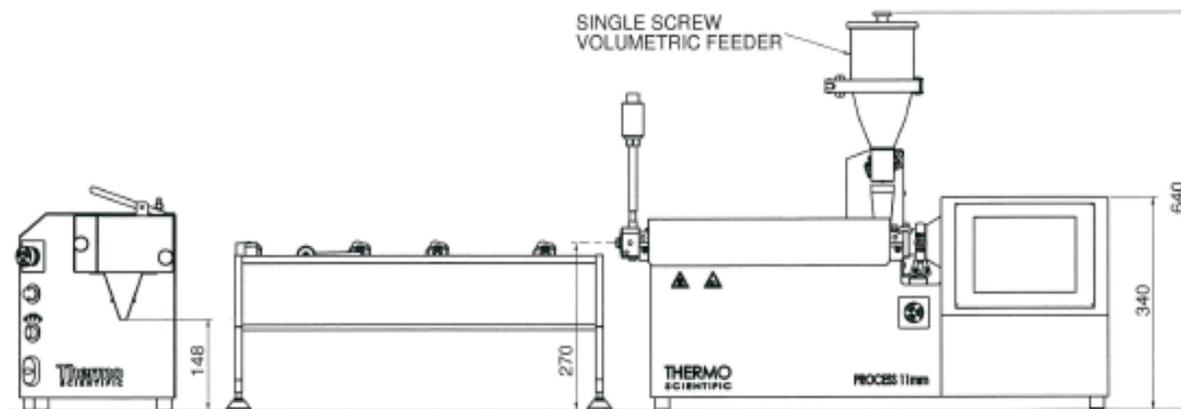
Il secondo strumento per la realizzazione dei blend è l'estrusore bivite modello Process 11 di Thermo Fisher Scientific (Figura 2.11). Si tratta di un estrusore con due viti co-rotanti (11mm di diametro) posizionate all'interno di un cilindro riscaldato di lunghezza pari a 40 L/D con 7 zone riscaldate ad una temperatura massima di 350° C. A causa delle dimensioni irregolari dei granuli di materiale, è stato utilizzato un dosatore a coclea alla cui uscita è stato posizionato un convogliatore per avere la certezza di non sprecare materiale. Il materiale, dopo la lavorazione all'interno dell'estrusore, esce quindi dall'ugello sotto forma di filamento continuo che viene convogliato in una vasca contenente acqua per un corretto raffreddamento, e quindi inserito all'interno di una taglierina nella quale viene tagliato sotto forma di pellets.

Un pannello di controllo permette di modificare le temperature delle 7 zone del cilindro e la velocità delle due viti. È inoltre importante mantenere sotto controllo il livello della pressione all'interno dell'estrusore.



**Figura 2.11:** Estrusore Process 11 (34).

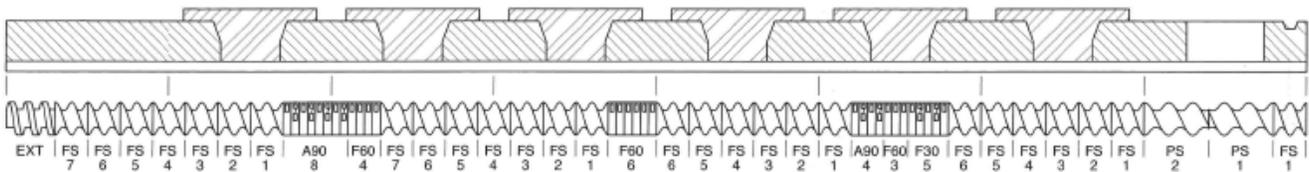
In figura 2.12 è riportato uno schema del sistema complessivo, costituito (da destra verso sinistra) da: estrusore con dosatore volumetrico a coclea, vasca d'acqua per il raffreddamento del filamento e sistema di pellettizzazione del filamento prodotto dall'estrusione.



**Figura 2.12:** Schema complessivo del sistema (35)

In Figura 2.13 è riportato il profilo vite. Gli elementi che costituiscono la vite, ognuno indicato dalla rispettiva sigla, sono:

- FS – elementi di trasporto
- PS – elementi di alimentazione
- F30, F60, A90 – elementi di masticazione; il numero deriva dall’angolo di sfasamento tra un lobo e il successivo
- EXT – elemento di scarico



**Figura 2.13:** Profilo vite estrusore Process 11 (35)

Nella Tabella 2.2. sono invece riportati i parametri della prova. Mentre il profilo delle temperature è stato mantenuto costante per tutte le estrusioni, il valore degli rpm è stato adattato alle diverse caratteristiche di viscosità dei blend in modo da cercare di aver sempre un filo stabile e il più possibile uniforme. Si tenga presente che il tratto 1 della camera è quello sottostante all’ingresso del materiale, mentre il tratto 7 corrisponde alla zona di uscita.

**Tabella 2.2:** Parametri di processo dell'estrusore Process 11

Parametro	Valore
Temperatura tratto 1 (°C)	180
Temperatura tratto 2 (°C)	190
Temperatura tratto 3 (°C)	200
Temperatura tratto 4 (°C)	200
Temperatura tratto 5 (°C)	190
Temperatura tratto 6 (°C)	190
Temperatura tratto 7 (°C)	180
Velocità delle viti (rpm)	50-150
Velocità del dosatore (rpm)	500

I valori di temperatura delle sezioni centrali risultano essere leggermente superiori alla temperatura di lavorazione (180°C) a causa di una leggera inefficienza delle resistenze già constatata in tempi precedenti. Con i valori sopra riportati l’estrusore operava con una portata di circa 125g/h.

### 2.2.2.3. Caratterizzazione dei blend

#### Reometro Rotazionale

Il reometro rotazionale a piatti paralleli utilizzato è l'Ares, commercializzato da TA Instruments (Figura 2.14). Il piatto inferiore è connesso ad un motore, che lo mette in rotazione, imponendo la deformazione al materiale polimerico in analisi, e quello superiore ad un trasduttore di forza, il quale consente di misurare lo sforzo causato dalla deformazione del polimero. Lo strumento, infatti, funziona in controllo di deformazione. I piatti sono inseriti in una camera dalle pareti in materiale refrattario che consente il mantenimento della temperatura durante la prova e di un'atmosfera controllata. All'interno della camera il provino viene riscaldato attraverso delle resistenze e la temperatura raggiunta viene mantenuta attraverso un flusso di aria compressa preriscaldata. La temperatura alla quale il provino viene sottoposto durante la prova è quella di lavorazione, in questo caso quindi 180°C.

I campioni cilindrici sono stati ottenuti con pressa a piani caldi descritta nel capitolo 2.2.2.1. utilizzando degli stampi di diametro di 25mm, congruente con quello dei piatti del reometro, e uno spessore di circa 1mm.

Le tipologie di prove effettuate sono due:

- *Dynamic Strain Sweep* – si esegue con frequenza e temperatura fisse (con il massimo valore di frequenza consentito) e permette di visualizzare l'andamento dei moduli  $G'$  e  $G''$  in funzione della deformazione. In questo modo è possibile individuare la zona di viscoelasticità lineare (moduli costanti) e verificare a quale deformazione non ho più comportamento lineare. In questo lavoro di tesi, le prove di Strain Sweep sono state effettuate su provini composti da 100% mascherine chirurgiche e 100% mascherine FFP2. I due limiti di viscoelasticità di lineare sono infatti i due estremi del range in cui cadranno i limiti dei vari blend. In questo modo, scegliendo il limite più basso tra i due per utilizzarlo come deformazione nella prova di Dynamic Frequency Sweep, saremo sicuri di operare in condizioni di viscoelasticità lineare con tutti i campioni.
- *Dynamic Frequency Sweep*- si esegue con temperatura e deformazione (scelta in base alla prova di strain sweep) costanti e con frequenza crescente o decrescente. Si ottengono delle curve che mettono in relazione  $G'$ ,  $G''$  e la viscosità  $\eta^*$  con la frequenza.

Nella Tabella 2.3 sono riportati i parametri delle due prove:

**Tabella 2.3:** Parametri di processo per le prove al reometro

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

Prova	Parametro	Valore
<b>Dynamic frequency sweep test (strain control)</b>	<i>Temperatura (°C)</i>	180
	<i>Deformazione</i>	scelta dalla prova di strsw
	<i>Range Frequenza (rad/s)</i>	100-0.1
	<i>Gap (mm)</i>	variabile
	<i>Punti per decade</i>	10



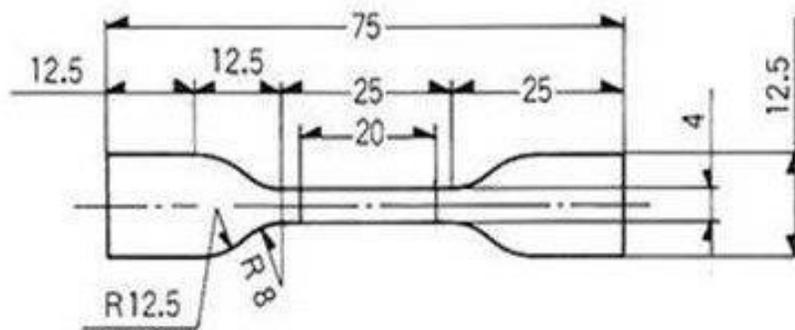
**Figura 2.14:** Reometro rotazionale Ares

## Stampaggio a iniezione

Per poter effettuare le prove meccaniche delle diverse formulazioni è stato necessario produrre dei provini conformi alla norma ISO-527A-5A (Figura 2.16). La preparazione dei suddetti provini è stata effettuata tramite la tecnica dello stampaggio a iniezione, con lo strumento Babyplast 6/10P prodotto da Cronoplast (Figura 2.15).



**Figura 2.15:** Stampante a iniezione Babyplast 6/10P



**Figura 2.16:** Schema di un provino ISO 527A-5A (valori in mm) (35).

I parametri impostati per la realizzazioni dei provini sono riassunti nella Tabella 2.4:

**Tabella 2.4:** parametri della procedura di stampa a iniezione

<b>Temperature</b>		
	<i>Temperatura tratto 1 (°C)</i>	175
	<i>Temperatura tratto 2 (°C)</i>	180
	<i>Temperatura tratto 3 (°C)</i>	185
	<i>Temperatura stampo (°C)</i>	40
<b>Fase di iniezione</b>		
	<i>Carica materiale (mm)</i>	18
	<i>Tempo di raffreddamento (s)</i>	15,5
	<i>1° pressione iniezione (bar)</i>	70
	<i>Tempo 1°pressione iniezione (s)</i>	8,5
	<i>2° pressione di iniezione (bar)</i>	90
	<i>Tempo 2°pressione iniezione (s)</i>	12
	<i>Risucchio (mm)</i>	1
<b>Fase di chiusura/mantenimento</b>		
	<i>Pressione chiusura (bar)</i>	70

Al fine di poter effettuare le prove meccaniche, sono stati prodotti per ogni blend selezionato circa 15 provini, andando a selezionare per le successive prove i 10 provini migliori (senza apparenti difetti quali bolle, inclusioni, bave o altro)

#### Prove meccaniche – dinamometro

Le prove meccaniche sono state effettuate tramite un dinamometro Instron, modello 5966 (figura 2.16). Si tratta di prove meccaniche di trazione volte a verificare le caratteristiche meccaniche dei provini prodotti secondo la norma descritta nel paragrafo precedente. 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. in modo da avere maggiore precisione nel calcolo del modulo elastico a inizio prova. Una volta superata una deformazione di 0,25% si è incrementata la velocità della traversa mobile portandola a 10 mm/min. Lo strumento permette di ottenere quindi tramite un apposito software delle curve sforzo-deformazione del provino analizzato, che possono essere sovrapposte man mano che si avanza con l'analisi dei campioni. Per ogni prova sono inoltre stati estrapolati i parametri di maggior interesse: *modulo elastico (MPa)*, *sforzo massimo (MPa)* e *deformazione a rottura (%)*.



**Figura 2.16:** Dinamometro Instron 5966

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 procedere a posizionare il provino tra le pinze di afferraggio (avendo cura di mantenerlo in posizione più verticale possibile). Una volta chiusi gli afferraggi la prova può avere inizio.

#### Caratterizzazione Morfologica – Scanning Electron Microscopy (SEM)

L'ultimo tipo di analisi di caratterizzazione è stata la microscopia elettronica a scansione (SEM). Essa è stata condotta su due tipologie di superfici: la superficie di frattura esposta del tratto utile nelle prove meccaniche e la superficie di frattura ottenuta in azoto liquido (frattura fragile).

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 di tungsteno (W). 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. Lo strumento utilizzato è il modello EVO 15, prodotto da Zeiss (Figura 2.17)



**Figura 2.16:** SEM EVO 15

L'interazione del fascio di elettroni con la superficie dà luogo a segnali di tipo di verso. I più importanti sono:

- *Elettroni Secondari (SE)*: provengono dai primi strati della superficie (pochi nm) e sono generati da urti anelastici tra gli elettroni del fascio incidente e quelli del campione. Hanno energie molto inferiori (circa 50eV) e forniscono informazioni sulla topografia del campione;
- *Elettroni Retrodiffusi (BSE)*: provengono da strati anche più profondi (fino a 100nm) e sono generati dagli urti elastici tra gli elettroni del campione e quelli del fascio incidente. Hanno energie superiori agli elettroni secondari e forniscono informazioni sulla composizione del campione;
- *Elettroni Auger (AE)*: provengono dai primi strati della superficie (4-50 Å). Il fenomeno di emissione di SE e BSE lascia una lacuna che può essere colmata da elettroni appartenenti a uno stato maggiormente eccitato. L'energia liberata da questa transizione può essere acquisita da elettroni appartenenti ad una shell più esterna che vengono emessi dal materiale prendendo appunto il nome di Elettroni Auger.
- *Raggi X*: provengono da tutta la zona interessata dall'incidenza del fascio, detta "pera di interazione" (profondità di qualche  $\mu\text{m}$ ). A seguito dell'emissione di SE e BSE la lacuna viene riempita da elettroni provenienti da un livello energetico superiore: l'energia liberata dalla transizione, se non viene assorbita da altri elettroni, viene emessa dal materiale sotto forma di raggi X (energia dell'ordine di 1KeV) che forniscono informazioni sulla composizione.

Prima di procedere all'analisi, sia i campioni provenienti dalle prove meccaniche sia quelli ottenuti per frattura fragile in azoto liquido sono stati sottoposti a metallizzazione (tramite ricoprimento con un layer d'oro) al fine rendere conduttivo il materiale e di evitare l'accumulo di cariche superficiali che avrebbero reso molto complicata l'acquisizione delle immagini.

In questo lavoro di tesi, l'analisi SEM è stata svolta con particolare attenzione alla verifica della morfologia dei blend estrusi tramite l'estrusore Process 11 (descritto nel paragrafo 2.2.2.2.) e delle superfici di frattura al fine di verificare il comportamento meccanico del materiale. Inoltre, è stato possibile verificare la presenza di eventuali cariche disperse sulle fibre presenti in concentrazioni non sufficienti da essere rilevate tramite altre analisi (ad esempio la TGA descritta nel paragrafo 2.2.1.).

L'analisi dei raggi X ha inoltre reso possibile l'identificazione delle varie specie chimiche, utile per approfondire la natura delle eventuali cariche.

## 3. Risultati e discussione

### 3.1. Caratterizzazione delle mascherine FFP2

La prima parte del lavoro svolto durante questa tesi è stata dedicata allo studio e alla caratterizzazione delle mascherine di tipo FFP2. L'analisi è stata condotta andando ad evidenziare le caratteristiche:

- Visive
- Chimiche
- Termiche

In questo modo è stato quindi possibile comprendere la natura dei vari strati delle mascherine FFP2 e poter affrontare gli step della lavorazione e della produzione dei blend.

#### 3.1.1. Analisi Visiva

In primo luogo, la suddivisione delle mascherine è stata effettuata secondo un'analisi visiva a occhio nudo e tramite il sistema di ingrandimento descritto nel capitolo 2.2.1. Per poter formare delle categorie, sono stati presi in considerazione diversi parametri: *numero di strati*, *tipologia estetica degli strati* e il loro *ordine*. Ad ognuno di essi è stata assegnata una lettera distintiva, in modo tale da poter creare delle classi che differissero l'una dall'altra di almeno uno degli strati o del loro ordine.

Le lettere utilizzate sono riassunte nella Tabella 3.1:

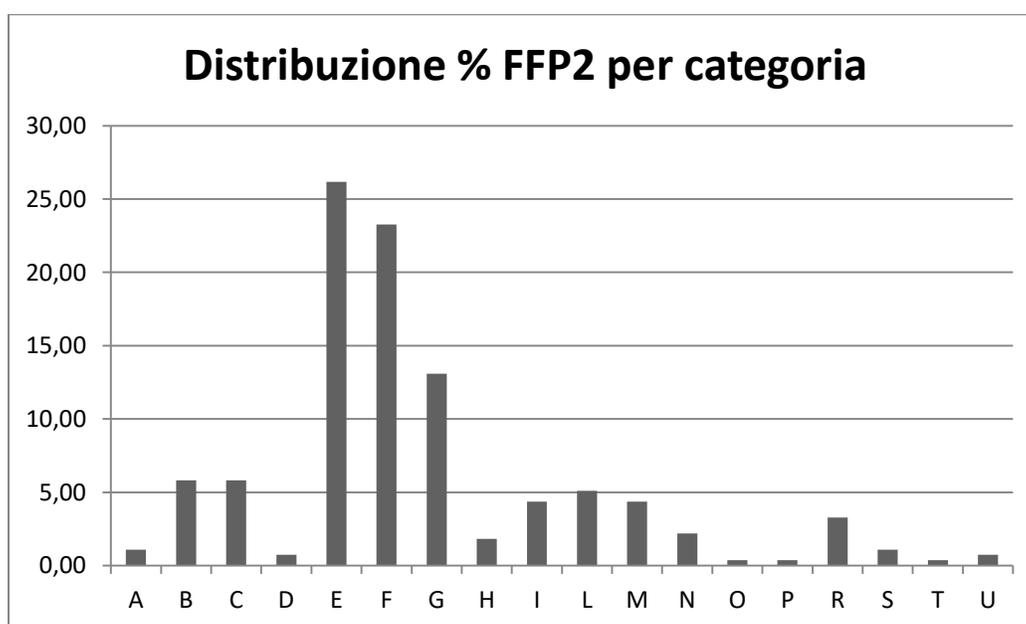
**Tabella 3.1:** Codici identificativi dei vari strati

Strato	Descrizione estetica
T	strato trasparente (quasi sempre con texture a "rete")
B	strato bianco
F	strato filtrante di natura "spugnosa" (N.B. F <sup>2</sup> indica uno strato più spesso degli altri)
W	strato filtrante tipo "swiffer"
V	strato trasparente con texture fibrosa
C	strato colorato (esteticamente identico a "T" ma non trasparente)

In questo modo, ogni singola mascherina è stata descritta con un codice ottenuto dalla successione delle lettere contenenti ciascuno strato. Nella tabella 3.2. sono riportate tutte le tipologie di mascherine FFP2 individuate dopo una prima analisi degli strati, mentre nella Figura 3.1. sono riportati i quantitativi (in %) di ciascuna categoria delle mascherine raccolte in laboratorio.

**Tabella 3.2:** Categorie di suddivisione delle mascherine e loro composizione (lo strato “1” è lo strato più esterno)

Categoria	Strato 1	Strato 2	Strato 3	Strato 4	Strato 5	Strato 6
A	T	B	T	F	T	
B	T	T	W	B	T	
C	T	B	B	T		
D	T	B	B	B	F	T
E	T	B	B	F	T	
F	T	F	B	B	T	
G	T	B	B	C	T	
H	T	B	B	T	T	
I	C	B	F	B	T	
L	C	B	B	F	T	
M	C	F	B	B	T	
N	C	B	B	T		
O	T	F	B	T	T	
P	T	F <sup>2</sup>	B	B	T	
R	T	T	B	T	T	
S	T	B	B	V	F	V
T	T	T	B	T		
U	T	B	F	T		



**Figura 3.1:** Suddivisione percentuale in categorie delle mascherine raccolte in laboratorio

Come si può evincere dalla tabella, il numero di categorie in cui raggruppare le mascherine FFP2 che si ottiene tenendo in considerazione tutti i parametri scelti inizialmente è molto alto. Si può notare inoltre come molte delle categorie differiscano le une dalle altre solamente per l'ordine degli strati. Dovendo, in questo lavoro di tesi, processare termicamente i materiali di partenza è stato deciso di considerare come una tipologia unica tutte le mascherine composte dagli stessi strati, a prescindere dall'ordine.

Con questa premessa, analizzando l'istogramma della Figura 3.1., se si considerano le categorie "E" e "F" (che differiscono appunto solo per l'ordine degli strati interni) esse compongono il 50% di tutte le mascherine raccolte. Se si considerano solo le mascherine bianche, escludendo quindi le categorie con almeno uno strato indicizzato con la lettera "C", la percentuale delle categorie E+F sul totale sale fino ad arrivare a circa il 70%. Per questo motivo la mascherina appartenente alla serie "E" è stata scelta come mascherina "master", dalla quale partire con il lavoro di caratterizzazione dei vari strati.

Per poter identificare i vari strati, ad essi è stato assegnato un codice identificativo che verrà usato per la caratterizzazione chimica e termica. Il codice è scritto nella forma "*X-MdiN*", con:

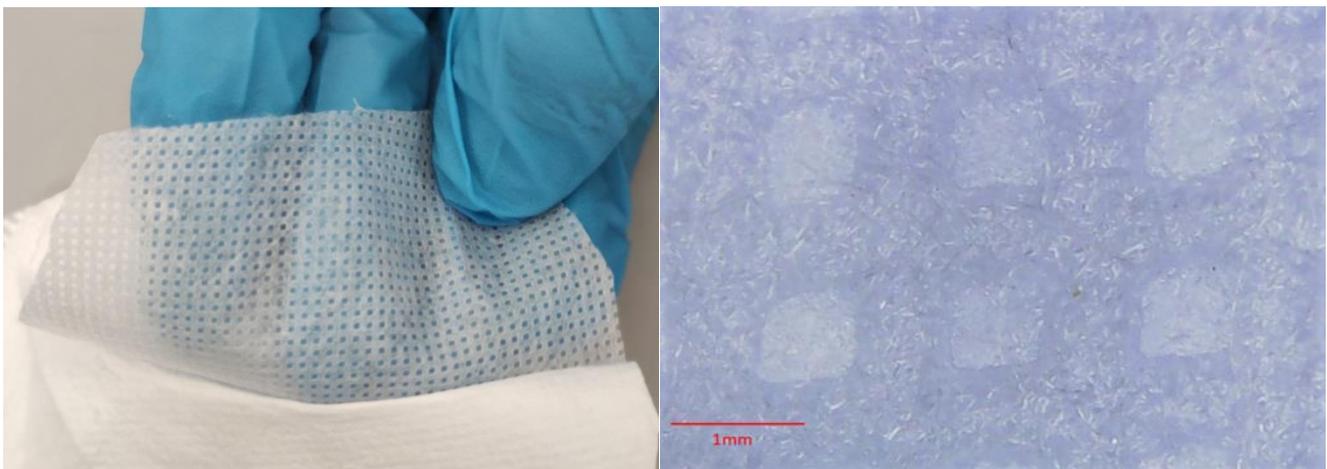
- *X*: Lettera rappresentante la categoria della mascherina a cui appartiene lo strato
- *M*: Strato in analisi
- *N*: Numero di strati totali della mascherina

La numerazione degli strati è stata effettuata assegnando il numero 1 allo strato più esterno, a contatto con l'ambiente, e proseguendo in ordine crescente per gli strati più interni. Secondo il metodo appena indicato, ad esempio, il terzo strato di una mascherina della categoria "B" è stato identificato con il codice "B-3di5"

Di seguito vengono riportate le analisi visive e ottiche della mascherina master

#### E-1di5 – E5di5

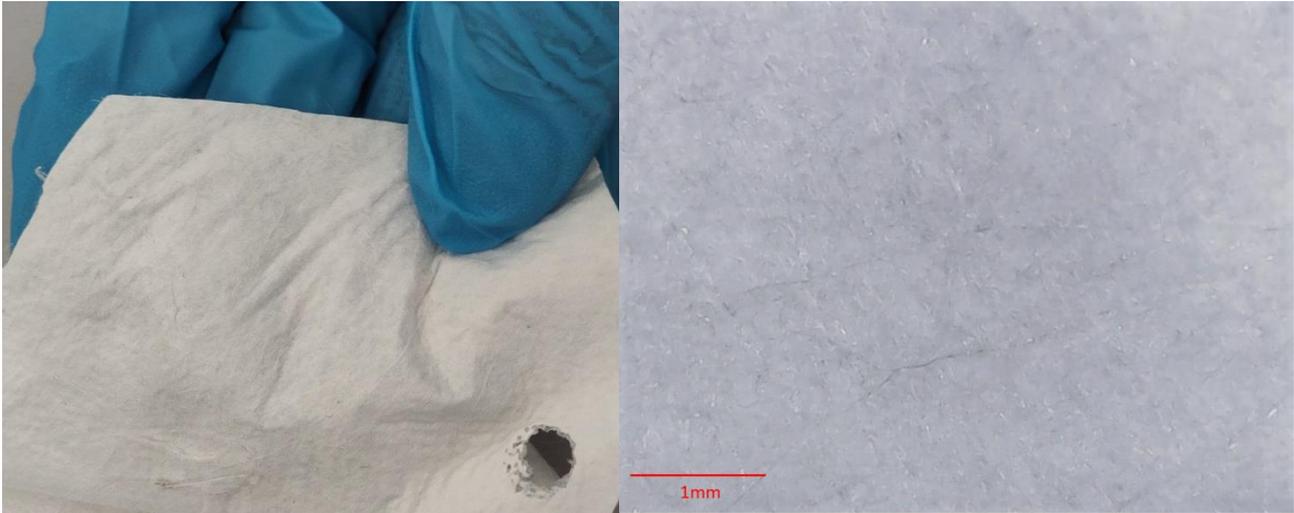
Come possibile notare dalla Figura 3.2, lo strato più esterno e quello più interno della mascherina FFP2 della categoria "E" presentano una texture a rete, trasparente (pertanto indicizzato con la lettera T) visibile sia a occhio nudo che tramite l'ausilio del microscopio. Le fibre appaiono orientate in modo casuale.



**Figura 3.2:** primo e ultimo strato della mascherina E (sx) e particolare al microscopio (dx)

### E-2di5 – E3di5

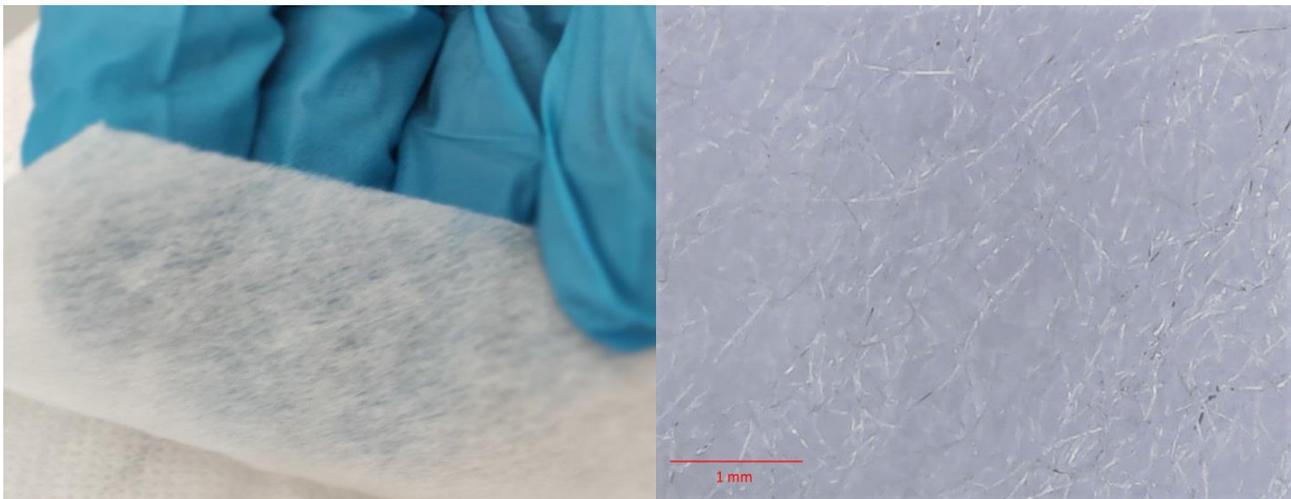
A differenza dello strato più esterno e di quello più interno, il secondo e il terzo strato appaiono più simili a un tessuto di colore bianco e non più trasparente (l'indicizzazione di questo tipo di strati è stata fatta con la lettera B). In particolare, non si osserva più una texture simile a una rete ma uno strato più uniforme, come si evince bene dalla Figura 3.3.



**Figura 3.3:** secondo e terzo strato della mascherina “E” (sx) e particolare al microscopio (dx)

### E-4di5

Il quarto strato della mascherina master è lo strato filtrante (indicizzato infatti con la lettera “F”). Lo strato risulta decisamente più spesso degli altri e di natura quasi spugnosa, con fibre non orientate nello spazio e numerosi vuoti tra esse.



**Figura 3.4:** Strato filtrante della mascherina “E” (sx) e particolare al microscopio (dx)

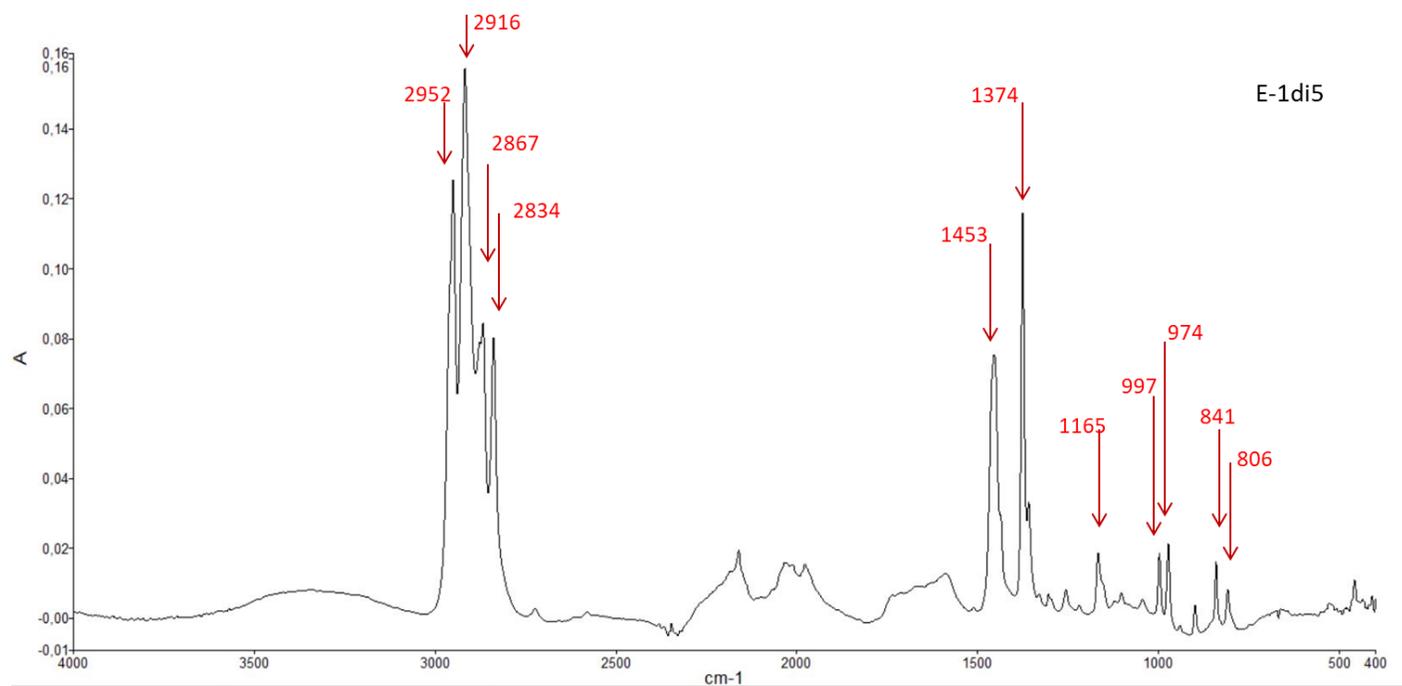
### 3.1.2. Analisi Chimica

L'analisi chimica è stata condotta tramite spettroscopia IR nelle modalità riportate nel capitolo 2.2.1. In questo modo è stato possibile identificare la natura chimica dei vari strati, cominciando da quelli della mascherina master per poi proseguire con tutti gli strati esteticamente diversi da quelli descritti nel capitolo precedente.

#### *Mascherina "Master"*

##### E-1di5

In figura 3.5 è rappresentato lo spettro dello strato più esterno della mascherina master nel quale è stata identificata una linea base tramite l'apposita funzione del software di analisi. In questo modo è stato possibile evidenziare maggiormente i picchi principali.



**Figura 3.5:** spettro FTIR dello strato più esterno della mascherina della categoria "E"

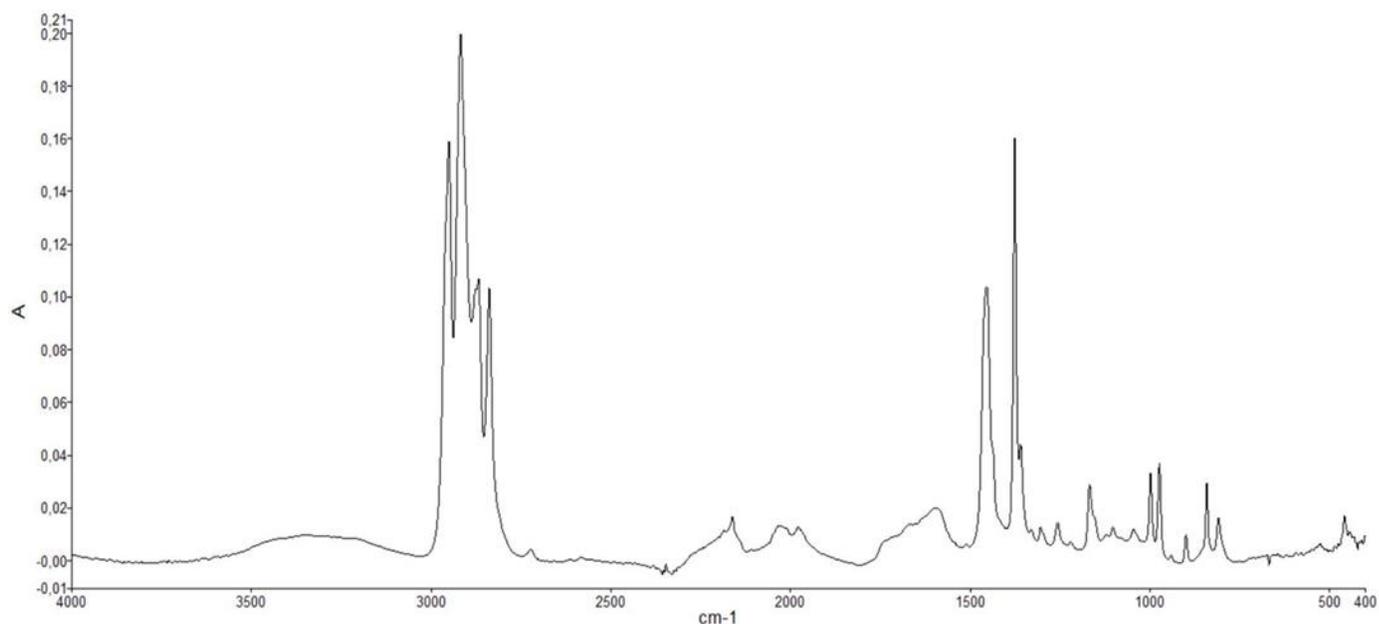
Dall'analisi dello spettro si notano 4 picchi principali tra i  $2800\text{ cm}^{-1}$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$  e due picchi molto intensi a  $1374\text{ cm}^{-1}$  e  $1453\text{ cm}^{-1}$ . In figura sono stati evidenziati in rosso tutti i picchi tra quelli osservabili che è stato possibile attribuire al Polipropilene (PP) secondo letteratura (36). Di seguito, viene riportata una tabella con i picchi principali del PP.

**Tabella 3.3:** Picchi principali del Polipropilene e modo vibrazionale da cui derivano (36).

Wave number (cm <sup>-1</sup> )	Vibration type	Assignment
808	Stretching	C-C
840	Rocking	C-H
973	Rocking	CH <sub>3</sub>
996	Stretching	C-C
	Rocking	CH <sub>3</sub>
1166	Stretching	C-C
	Wagging	C-H
	Rocking	CH <sub>3</sub>
1376	Symmetrical bending	CH <sub>3</sub>
1456	Symmetrical bending	CH <sub>3</sub>
2870	Stretching	CH <sub>3</sub>
2920	Asymmetrical stretching	CH <sub>2</sub>
2950	Asymmetrical stretching	CH <sub>3</sub>

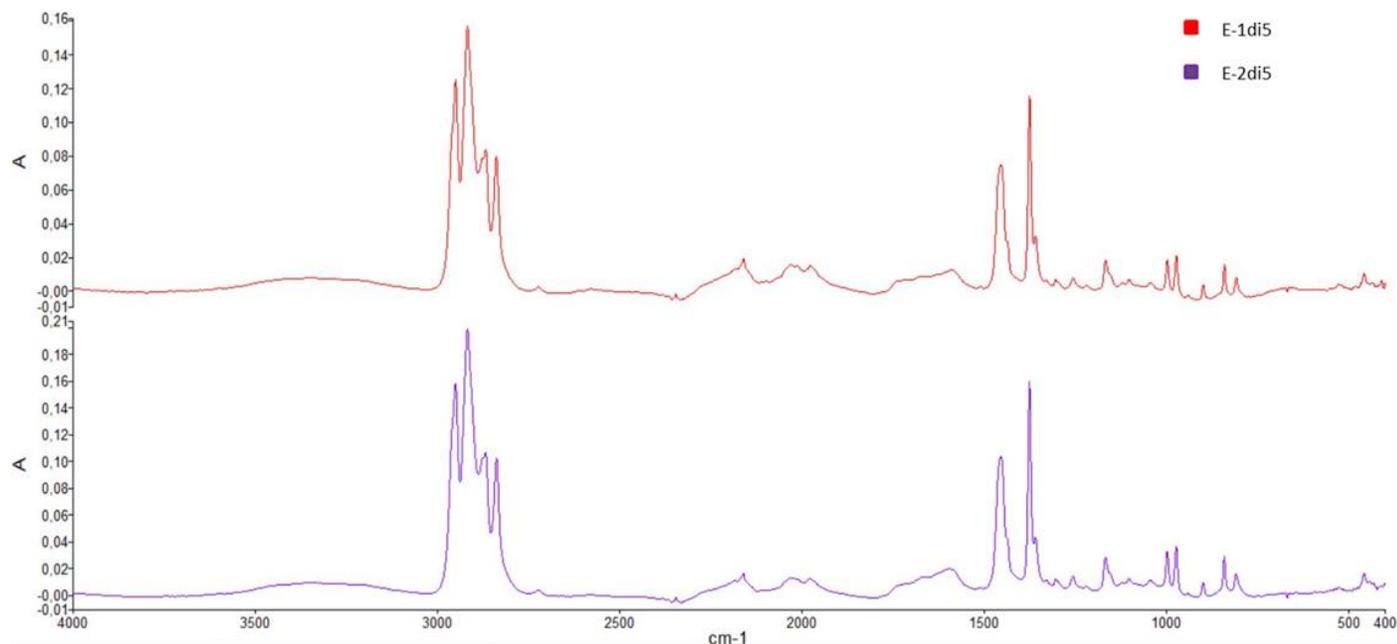
Dallo spettro è possibile notare come, oltre ai picchi del PP, ne siano presenti altri nella zona tra 1580 – 1700 cm<sup>-1</sup> e in quella tra 1970 cm<sup>-1</sup> e 2160 cm<sup>-1</sup> che non risultano dalla letteratura come propri di nessun materiale polimerico. Tuttavia, i picchi presenti tra i 1580 e i 1700 cm<sup>-1</sup> possono essere attribuiti ai modi vibrazionali dell'acqua adsorbita su una matrice polimerica (37). Il dato risulta sensato in quanto le mascherine FFP2 sono state sanificate a 100°C ma sono state poi conservate in aria a T<sub>amb</sub>.

E-2di5



**Figura 3.6:** Spettro FTIR del secondo strato (dall'esterno) della mascherina della categoria "E".

Dalla Figura 3.6 si può notare come lo spettro presenti gli stessi picchi principali del precedente, nonostante l'aspetto estetico degli strati differisca per alcuni aspetti, primo tra tutti la colorazione. Si nota inoltre come si possono identificare anche in questo caso le due zone descritte in precedenza con picchi non attribuibili al PP. Per l'attribuzione di quelli presenti tra  $1974$  e  $2030\text{ cm}^{-1}$ , una prima ipotesi è che si tratti di rumore di fondo dello strumento, dovuto alle condizioni di misurazione. Prima di confermare tale ipotesi però, si è voluta verificarne la presenza in tutti gli spettri analizzati. Per una maggiore chiarezza grafica, nella Figura 3.7. sono stati riportati i due spettri visti fino ad ora messi a confronto

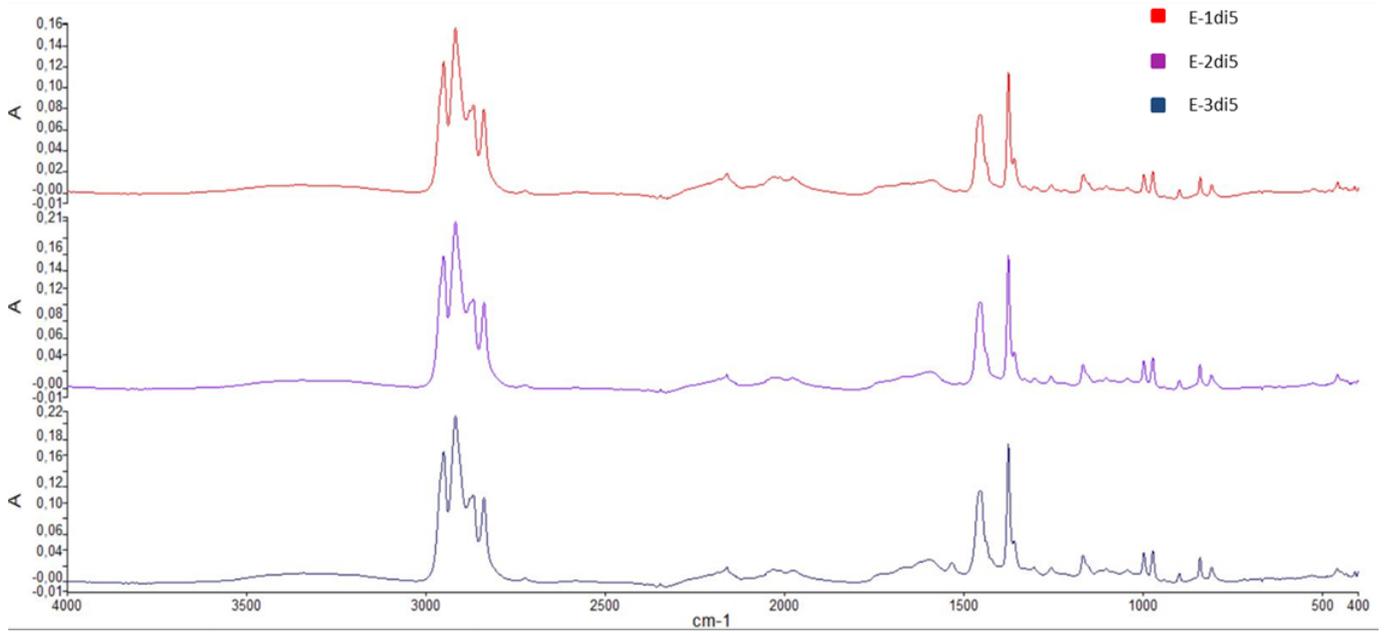


**Figura 3.7:** Paragone tra gli spettri IR dello strato 1 (in rosso) e dello strato 2 (in viola).

L'analisi IR non permette quindi di evidenziare una eventuale presenza di cariche (ad esempio coloranti), per la quale saranno necessarie altre analisi riportate in seguito.

### E-3di5

Il terzo strato della mascherina della categoria "E", come visto nel paragrafo precedente nell'analisi visiva e ottica, risulta identico al secondo. Lo spettro IR viene quindi presentato qui di seguito già in paragone con i due precedenti:

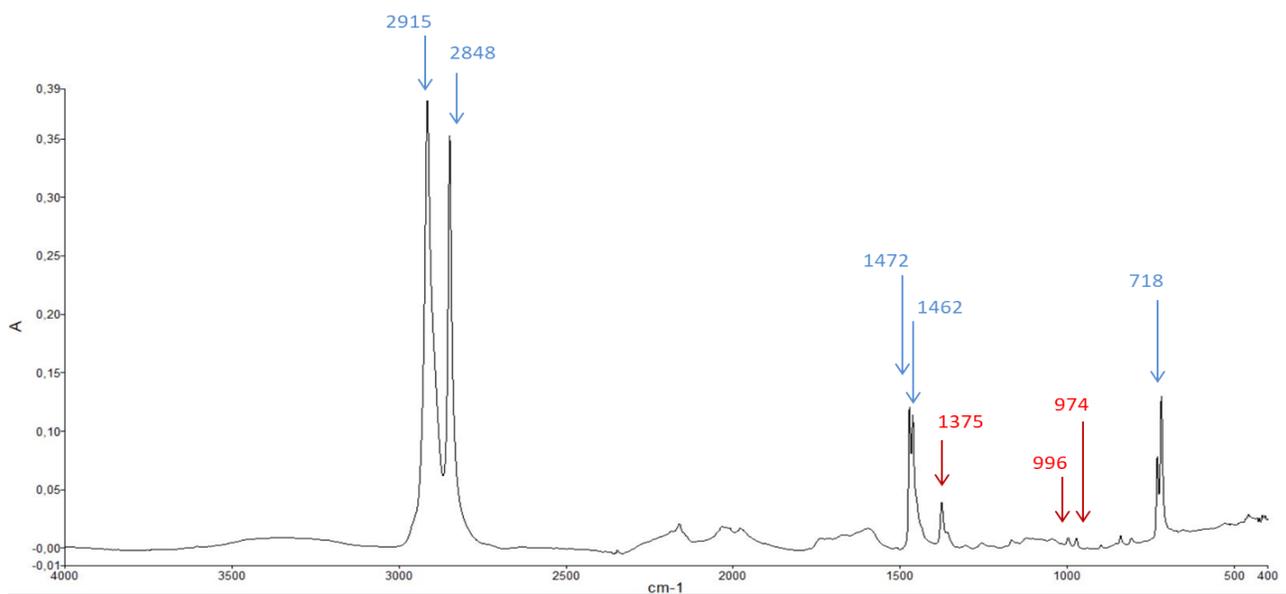


**Figura 3.8:** Confronto tra gli spettri IR del primo strato (in rosso), del secondo strato (in viola) e del terzo (in blu).

Come si può vedere dalla Figura 3.8, lo spettro del terzo strato risulta sovrapponibile con quello del secondo (e quindi con quello del primo) non solo per quanto riguarda la posizione dei picchi ma anche per la loro intensità relativa. Anche in questo caso sono presenti i picchi a  $2160\text{ cm}^{-1}$  e tra i  $1974$  e  $2030\text{ cm}^{-1}$ .

#### E-4di5

Il quarto strato della mascherina della categoria “E” è lo strato filtrante, che tramite osservazione ottica presentava differenze dagli altri a livello estetico e morfologico. Nella figura 3.9 è riportato lo spettro IR:

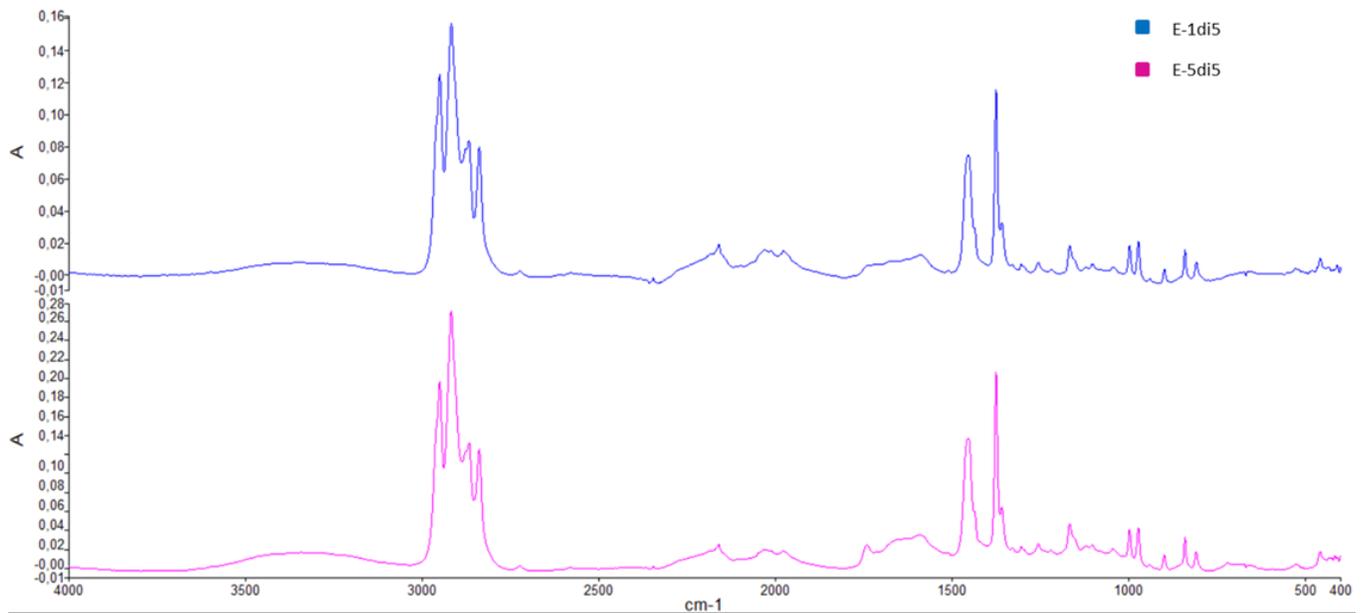


**Figura 3.9:** Spettro FTIR del quarto strato della mascherina “E”.

Lo spettro riporta cinque picchi principali (evidenziati con il colore blu) e tre picchi secondari (evidenziati con il colore rosso). I primi sono attribuibili secondo la letteratura al Polietilene (PE) (38), mentre i secondi al gruppo  $\text{CH}_3$  (36), presente in gran numero nel PP. Si nota come i picchi relativi al PP siano tutti poco intensi: ciò potrebbe essere spiegato pensando che lo strato filtrante in PE si trova a stretto contatto con due strati in PP e potrebbe quindi avere subito delle contaminazioni. Anche in questo caso, pur essendo un materiale diverso dai precedenti, sono presenti i picchi a  $2160\text{ cm}^{-1}$  e  $1974\text{-}2030\text{ cm}^{-1}$ .

### E-5di5

Come descritto nell'analisi estetica del paragrafo precedente, il quinto strato (il più interno) risulta identico al primo (più esterno). Il risultato dell'analisi IR viene quindi riportato in Figura 3.10 direttamente a paragone con quello dello strato 1



**Figura 3.10:** Confronto tra spettro IR dello strato più esterno (blu) e quello più interno (rosa)

Come si può notare, i due spettri risultano completamente sovrapponibili, confermando che anche lo strato più interno della mascherina della categoria “E” è in PP.

In conclusione quindi, si può affermare che la mascherina della categoria “E” è composta unicamente da PP e PE. Per capire la proporzione in peso tra i due materiali, si è proceduto a pesare strato per strato un quadrato di  $30 \times 30$  mm ottenuto ritagliando la mascherina master. Nella Tabella 3.2. sono riportati i pesi di ciascuno strato e le relative percentuali sul peso totale della mascherina

**Tabella 3.4:** Peso dei vari strati della mascherina “E” e peso relativo sul totale della mascherina

<i>Strato</i>	<i>Peso (mg)</i>	<i>Peso %</i>	<i>Materiale</i>
<b>1</b>	43,9	30	PP
<b>2</b>	20,6	14	PP
<b>3</b>	22,3	15	PP
<b>4</b>	37	25	PE
<b>5</b>	23,6	16	PP

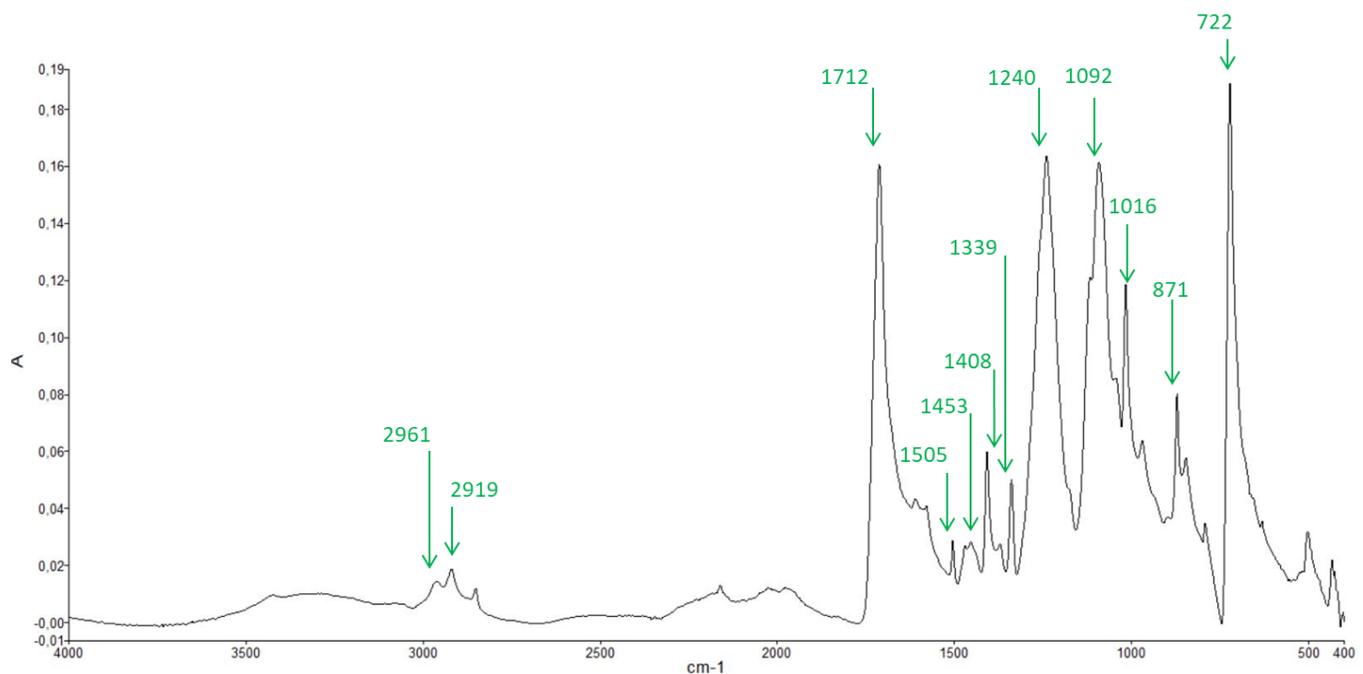
Come si può notare, gli strati in PP compongono in peso il 75% della mascherina, mentre il restante 25% è relativo allo strato filtrante in PE. Sebbene si tratti di uno strato solo, quindi, la quantità di PE (e in generale del materiale componente lo strato filtrante) all’interno di una mascherina FFP2 è tutt’altro che trascurabile.

### *Altri strati*

A seguito dell’analisi della mascherina master, risultata composta da 4 strati in PP e 1 (quello filtrante) in PE, sono stati analizzati tutti gli strati di tutte le categorie riconosciute durante la fase di analisi visiva. Di seguito vengono riportati gli spettri che presentano sostanziali differenze con quelli descritti in precedenza.

### S-5di6

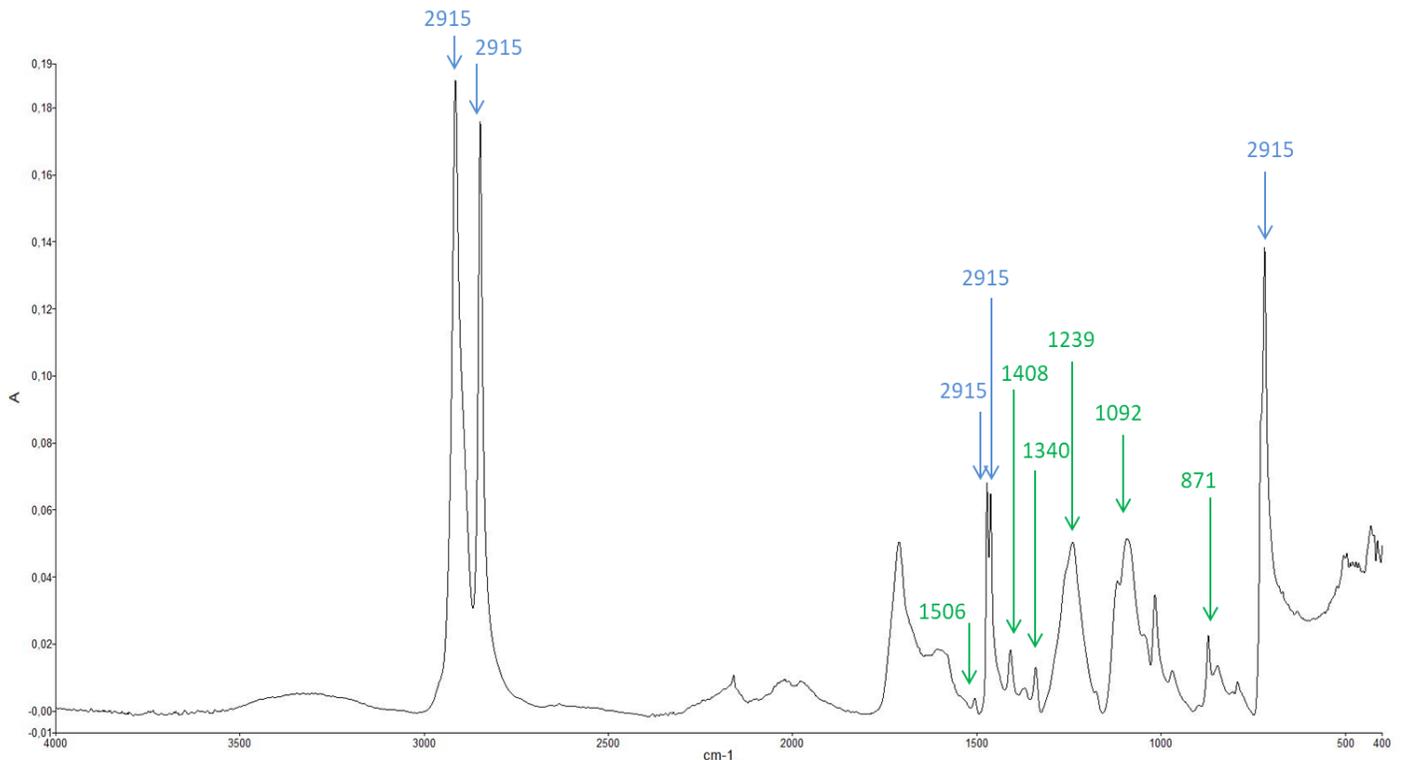
Il quinto strato della mascherina di categoria “S”, ovvero lo strato filtrante, presenta all’analisi IR lo spettro riportato in Figura 3.11.



**Figura 3.10.1:** Spettro IR dello strato filtrante della mascherina della categoria “S”.

Lo spettro riportato non mostra nessuna analogia con quelli precedentemente analizzati. In verde sono stati evidenziati i picchi principali, tutti riconducibili tramite letteratura al PET (39). Rispetto a tali valori, è opportuno evidenziare come i picchi presenti nello spettro ottenuto in questo lavoro di tesi siano shiftati di circa  $5\text{ cm}^{-1}$ , fatto spiegabile considerando la risoluzione usata nella misura. Anche in questo caso, sono presenti i picchi a  $2160\text{ cm}^{-1}$  e a  $1974\text{-}2030\text{ cm}^{-1}$ , che potrebbero quindi essere a tutti gli effetti dovuti a fattori ambientali e/o strumentali.

### D5di6



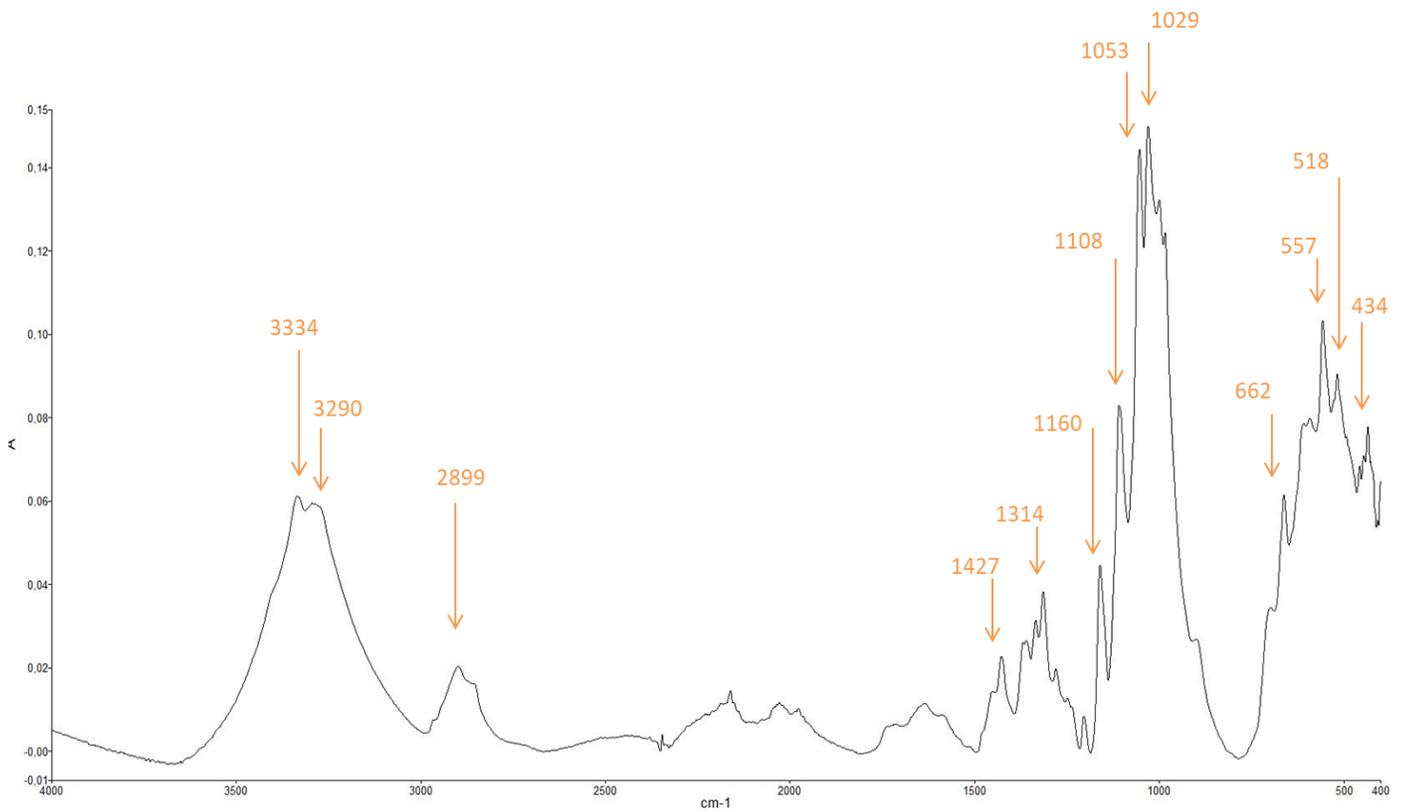
**Figura 3.12:** Spettro IR dello strato filtrante della mascherina appartenente alla categoria “D”

Nella Figura 3.12. è riportato lo spettro IR dello strato filtrante della mascherina della serie D. Secondo quanto già visto in precedenza, in verde sono stati evidenziati tutti i picchi compatibili con i segnali IR del PET, mentre in azzurro quelli del PE. Nella regione dello spettro tra i  $1580$  e i  $1750\text{ cm}^{-1}$  si può notare come i picchi già presenti in tutte le altre analisi presentino intensità leggermente diversa. Continuano inoltre a essere presenti i picchi della regione tra  $1974$  e  $2030\text{ cm}^{-1}$  e quello a  $2160\text{ cm}^{-1}$ . Lo spettro suggerisce quindi che lo strato filtrante di questa mascherina possa essere composto da fibre miste di PE e PET, fatto di cui si attenderà conferma con le successive analisi.

### B3di5

L'ultimo strato a presentare delle differenze con quelli precedentemente analizzati è stato quello filtrante delle mascherine della categoria B. Già durante la suddivisione estetica, questo strato era stato indicizzato con una

lettera diversa dagli altri (“W”) proprio per via delle caratteristiche più simili a un tessuto come quelli utilizzati nei panni da pulizia. Di seguito è rappresentato lo spettro IR:



**Figura 3.13:** Spettro IR dello strato filtrante della mascherina della categoria “B”

Dalla Figura 3.13 nella quale i picchi principali sono stati evidenziati in arancione, si può notare come lo spettro trovato non appartenga a nessuno dei materiali polimerici precedentemente riconosciuti. Tramite l’utilizzo delle banche dati degli spettri FTIR dei polimeri è stato possibile ricondurre lo spettro in figura alla cellulosa (40). In particolare, si nota una corrispondenza molto marcata per la regione tra i 2900 e i 3500 cm<sup>-1</sup> e per quella tra i 700 e i 1500 cm<sup>-1</sup>. Per quanto riguarda la zona più a destra (< 550 cm<sup>-1</sup>) essa non era compresa nello spettro utilizzato come riferimento.

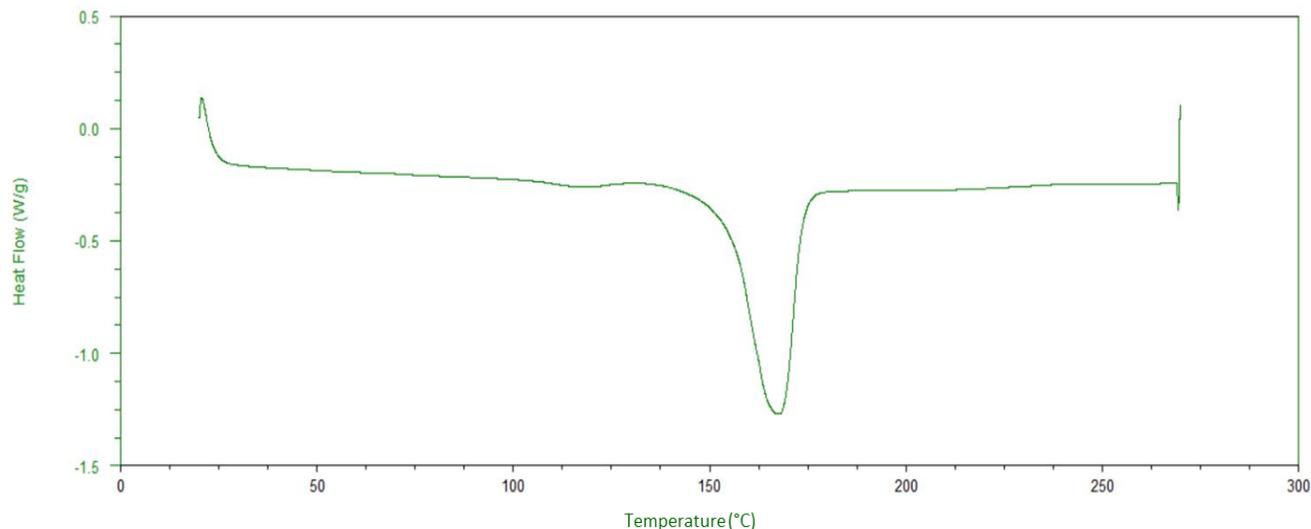
Anche in questo caso, sono presenti la zona tra 2160 e 1974 cm<sup>-1</sup> e quella tra 1700 e 1580 cm<sup>-1</sup> che possono quindi essere considerate rispettivamente dovute allo strumento e alla presenza di H<sub>2</sub>O. Nonostante infatti la maggior parte dei materiali individuati non presentino una spiccata affinità con l’acqua, trattandosi di mascherine FFP2 usate e quindi a contatto con il respiro umano per molte ore è possibile supporre che parte del vapore acqueo in esso contenuto sia rimasto all’interno dei vari strati. Il trattamento in stufa infatti è stato eseguito sulle mascherine ancora integre, quindi nonostante le alte T è plausibile che ne vengano trovate tracce.

### 3.1.3. Analisi termica

#### 3.3.1.1 DSC

L'analisi DSC è stata effettuata per gli strati di cui sono stati riportate le analisi IR, quindi per tutti gli strati della mascherina master e per quelli in materiale diverso da PP e PE. Dove possibile, è stato inoltre calcolato il grado di cristallinità secondo la formula (2.1)

E-1di5



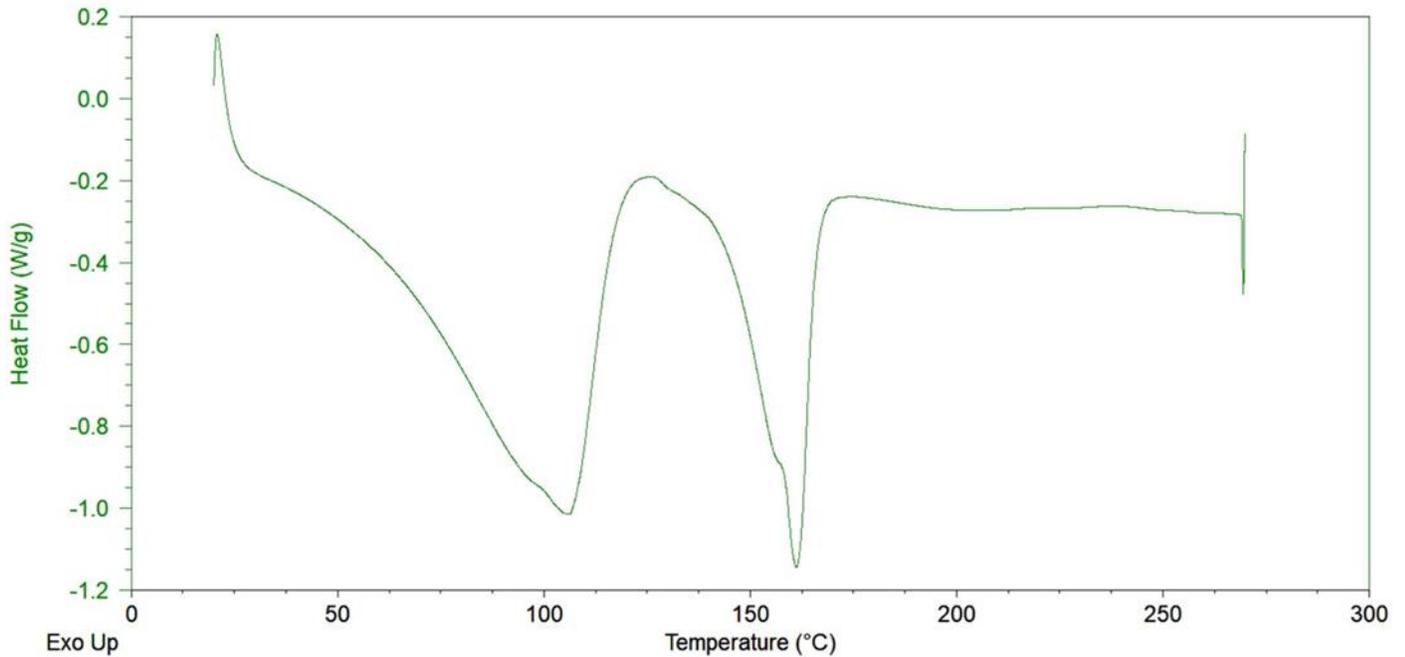
**Figura 3.13:** Curva DSC dello strato più esterno della mascherina della categoria “E”

La Figura 3.13 mostra come dall'analisi DSC risulti un solo picco endotermico, a  $T = 168^{\circ}\text{C}$ . Considerando i risultati dell'analisi IR, possiamo quindi confermare che lo strato più esterno è composto da solo PP, la cui  $T_{\text{fus}}$  tabulata è  $T = 168^{\circ}\text{C}$  (41).

Essendo presente un solo picco di fusione, è possibile calcolare la percentuale di cristallinità  $\chi_c$  secondo la formula (2.1) riportata nel paragrafo 2.2.1. Per l'entalpia di fusione del PP 100% cristallino è stato preso il valore di  $\Delta H_{\text{fus}} = 207 \text{ J/g}$  (42). I dati relativi allo strato 1di5 della mascherina “E” sono riassunti nella Tabella 3.5.

**Tabella 3.5:** Proprietà termiche del PP dello strato 1

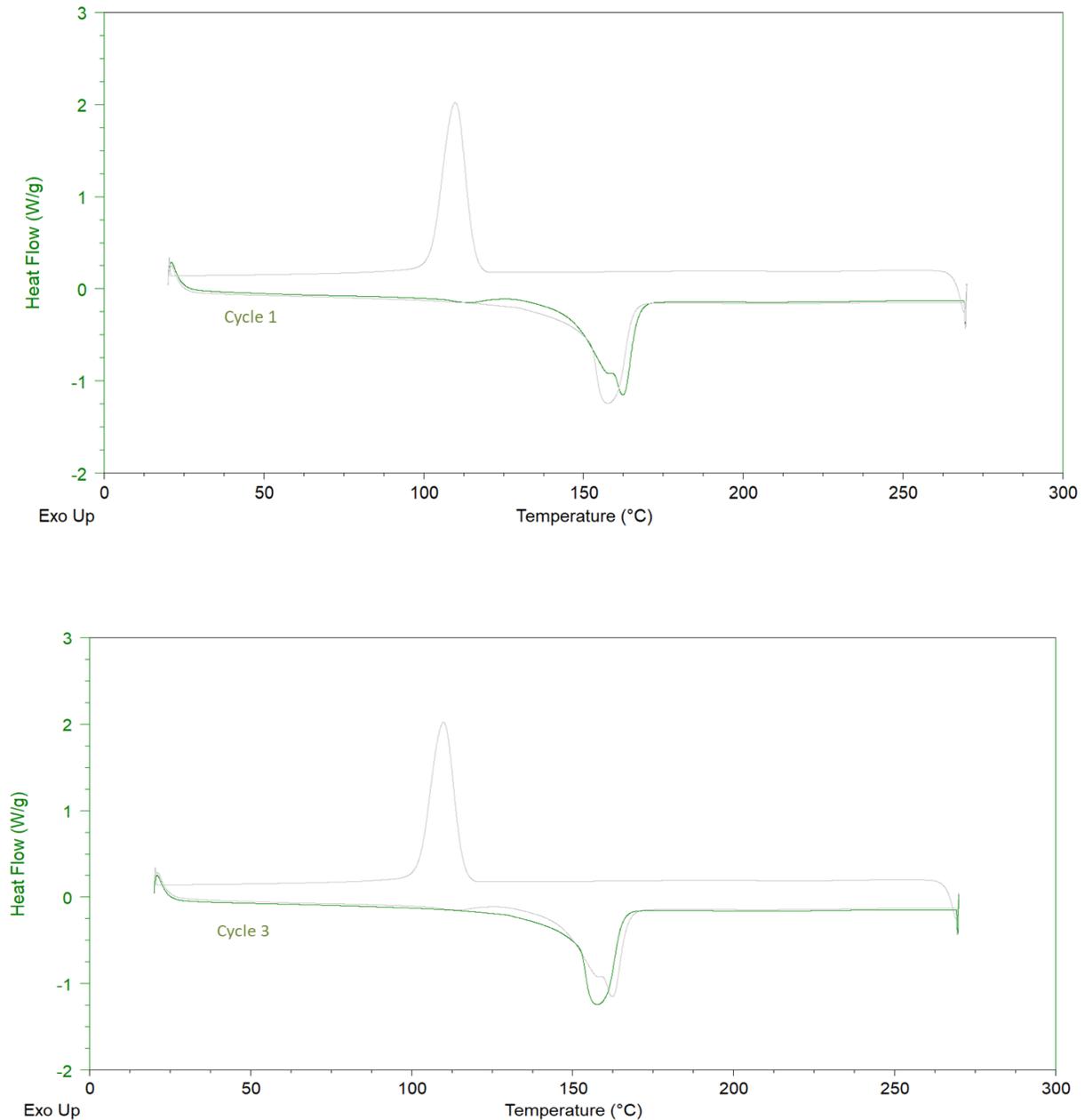
Parametro	Valore
$T_{\text{fus}}$ misurata ( $^{\circ}\text{C}$ )	168
$\Delta H_{\text{fus}}$ (J/g)	81
$\chi_c$	39%



**Figura 3.16:** Curva DSC del secondo strato della mascherina della categoria “E”.

Come è possibile vedere dalla Figura 3.16, in questo caso sono presenti due picchi principali a  $T = 106^{\circ}\text{C}$  (picco più a sx) e a  $T = 161^{\circ}\text{C}$  (picco più a dx). Se il secondo può essere ricondotto sempre al PP in conferma di quanto trovato anche in questo caso dall’analisi IR, il primo non trova spiegazione nelle informazioni che si evincono dallo spettro stesso. Una ipotesi è che, data la temperatura rilevata vicina ai  $100^{\circ}\text{C}$ , si tratti di  $\text{H}_2\text{O}$  rimasta sul campione a causa dell’uso della mascherina. In alternativa, potrebbe trattarsi di  $\text{H}_2\text{O}$  presente nel crogiolo del materiale a causa di una contaminazione da parte dell’operatore durante l’operazione di posizionamento.

Per chiarire questo aspetto, è stato deciso di effettuare una seconda analisi DSC di questo campione con due rampe di riscaldamento successive, in modo da eliminare la storia termica del materiale e verificare se, a conferma dell’ipotesi, la seconda curva presentasse un solo picco endotermico. Di seguito nella Figura 3.17 è riportata la curva DSC in 3 step, con le curve del 1° e del 3° ciclo in evidenza

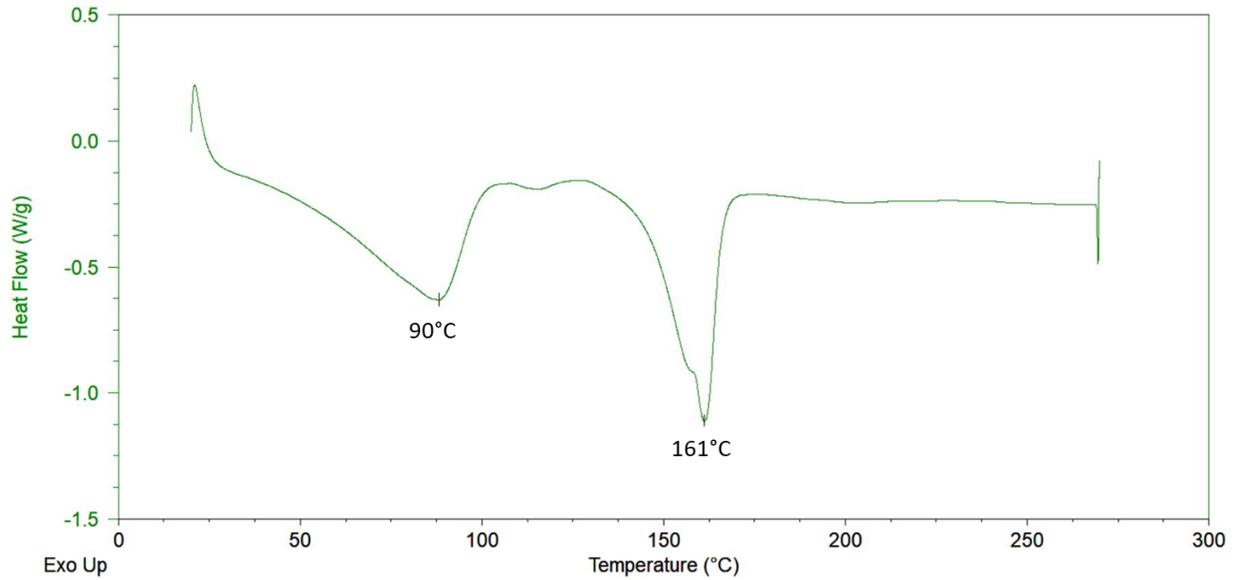


**Figura 3.17:** Curva DSC di primo riscaldamento (in alto) e secondo riscaldamento (in basso).

Come prima cosa, si può notare come la presenza del picco endotermico a circa 100°C sia molto meno marcata nella seconda prova effettuata. Questo avvalorava l'ipotesi che il risultato della prima prova possa essere stato falsato da una fase di posizionamento del campione effettuata in maniera non ottimale, lasciando tracce di H<sub>2</sub>O sul tessuto della mascherina.

In seconda analisi, si nota come a seguito del raffreddamento controllato e conseguente eliminazione della storia termica del materiale, il picco endotermico intorno ai 100°C scompare nel successivo riscaldamento. È quindi possibile affermare con ragionevolezza che si tratti di acqua.

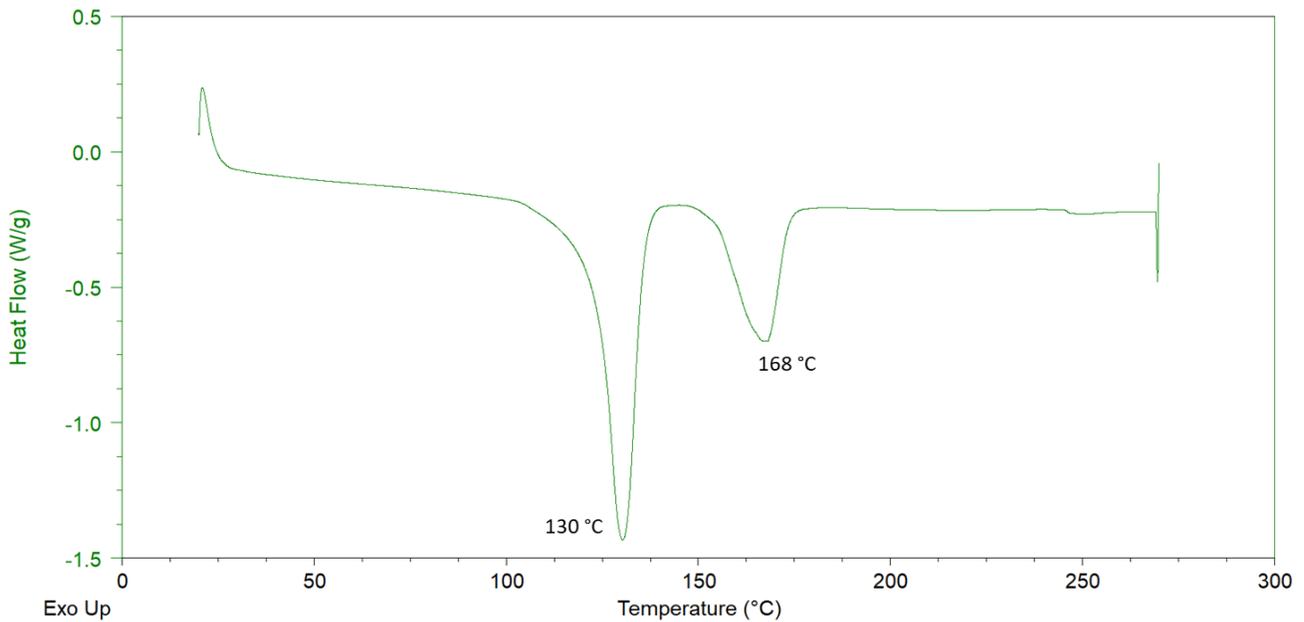
### E-3di5



**Figura 3.18:** Curva DSC dello strato 3 della categoria “E”.

Come nel caso precedente, anche qui è possibile evidenziare la presenza di due picchi endotermici principali. Lo strato dall'analisi estetica e IR risulta identico al precedente, pertanto possiamo assumere che il motivo sia lo stesso, ovvero la presenza di residui di H<sub>2</sub>O nel campione al momento dell'immissione nel crogiolo. Escludendo quindi il picco di sinistra, la T<sub>fus</sub> individuata dallo strumento risulta essere compatibile con quella del PP come era lecito aspettarsi viste le informazioni precedentemente acquisite.

### E-4di5

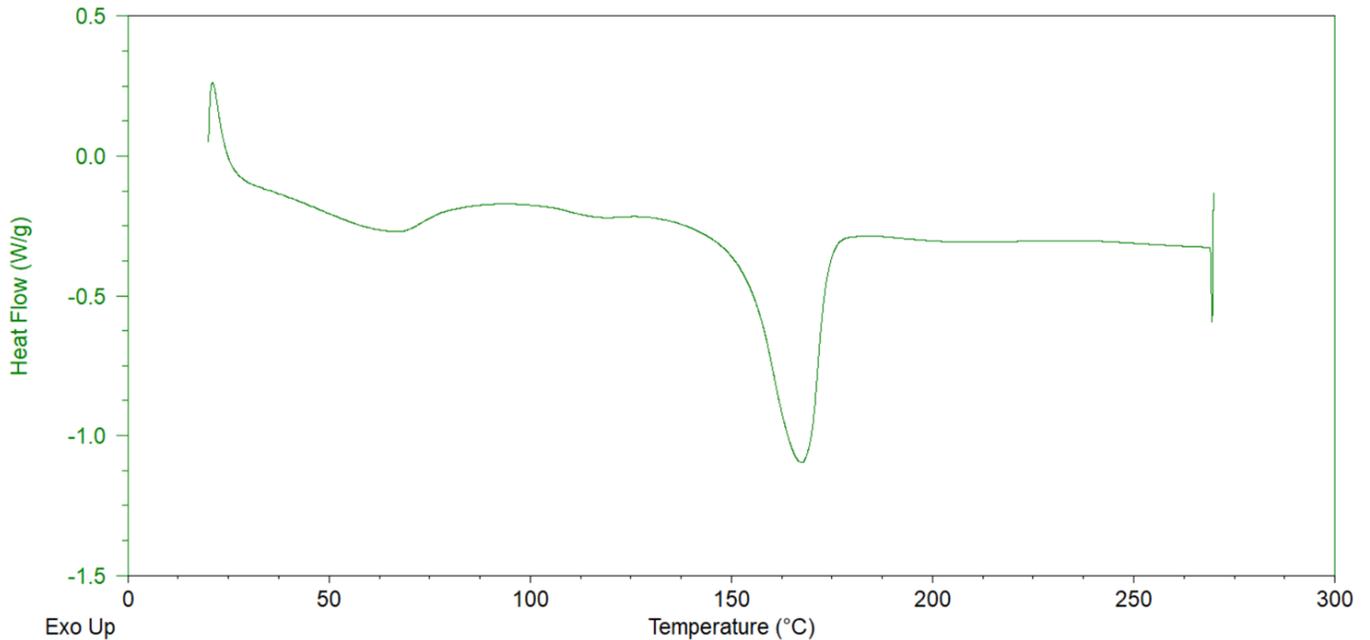


**Figura 3.19:** Curva DSC dello strato filtrante della categoria “E”.

Dalla Figura 3.19 si nota come l'analisi DSC evidenzi due picchi principali ben distinti, uno a 130°C e uno a 168°. Il secondo può essere come già visto attribuito al PP, di cui effettivamente erano state trovate tracce dall'analisi IR con picchi poco intensi ma comunque ben riconoscibili; il primo, invece, è attribuibile da letteratura alla fusione del PE (in particolare HDPE), la cui  $T_{fus}$  tabulata è di 137°C (41).

L'analisi DSC conferma quindi che lo strato filtrante della mascherina è composto principalmente d PE con tracce di PP, come già notato dallo spettro IR.

E-5di5

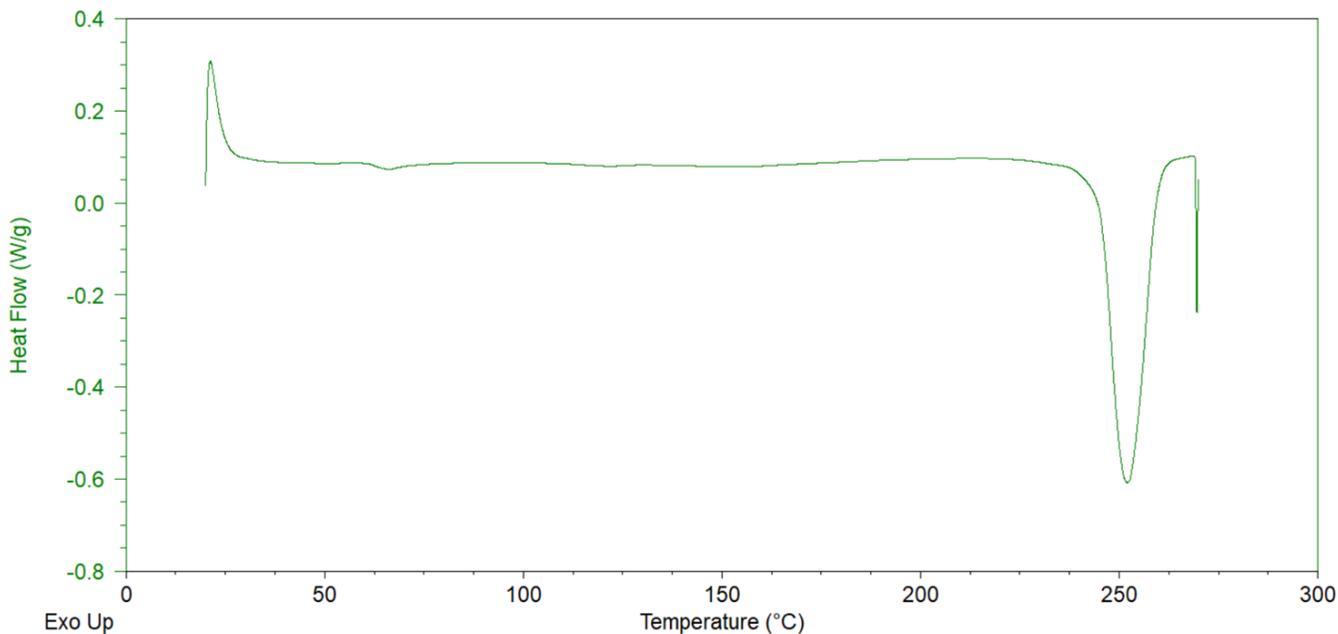


**Figura 3.20:** Curva DSC dello strato n°5 della categoria “E”

L'analisi DSC del quinto e ultimo strato della mascherina master fornisce come risultato una curva molto simile a quella del primo strato (in linea con i risultati estetici e IR), con un picco ben distinto a 167°C. Il valore dell'entalpia di fusione rilevato dallo strumento è  $\Delta H_{fus} = 75 \text{ J/g}$ . Nella tabella 3.6. sono riassunti i valori relativi al quinto strato della mascherina “E”.

**Tabella 3.6:** Riassunto delle proprietà termiche dello strato 5 della mascherina “E”

Parametro	Valore
$T_{fus}$ misurata (°C)	167
$\Delta H_{fus}$ (J/g)	75
$\chi_c$	36%



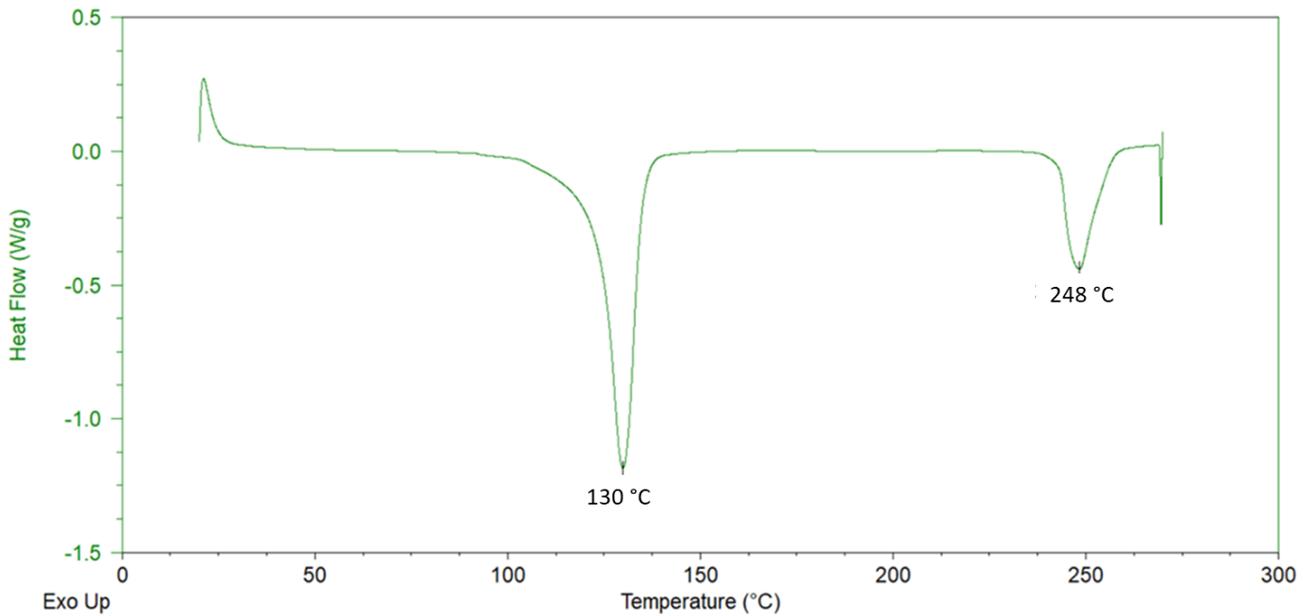
**Figura 3.20:** Curva DSC dello strato filtrante della categoria "S"

La Figura 3.20 mostra, come ci si aspettava, una curva diversa dalle precedenti con un unico picco endotermico ben definito a  $T = 252^{\circ}\text{C}$ , attribuibile tramite letteratura al PET (41), confermando quindi i risultati dell'analisi IR riportati in precedenza. Anche in questo caso, essendo presente un solo picco, è stato possibile calcolare il grado di cristallinità del PET usando come valore tabulato per l'entalpia di fusione del PET 100% cristallino  $\Delta H_{\text{fus}} = 140 \text{ J/g}$  (42). Le proprietà termiche dello strato in esame sono riassunte nella tabella 3.7.

**Tabella 3.7:** Tabella riassuntiva delle proprietà termiche dello strato filtrante della categoria "S"

Parametro	Valore
$T_{\text{fus}}$ misurata ( $^{\circ}\text{C}$ )	252
$\Delta H_{\text{fus}}$ (J/g)	42
$\chi_c$	30%

### D-5di6

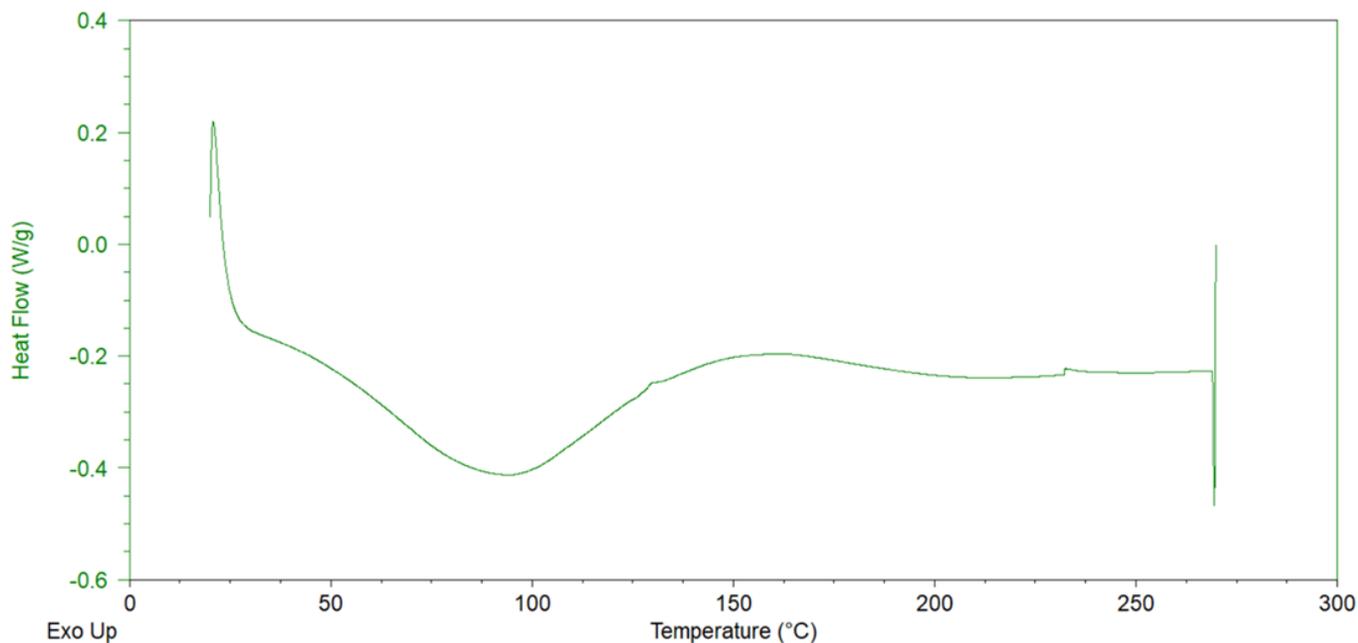


**Figura 3.21:** Curva DSC dello strato filtrante della categoria D.

Analizzando la curva DSC dello strato filtrante della mascherina D, si notano due picchi endotermici a 130°C e a 248 °C. Tramite letteratura è possibile attribuire il primo all'HDPE e il secondo al PET, confermando quindi l'idea che questo strato sia composto da fibre miste come ipotizzato al seguito dell'analisi IR.

### B-3di5

Lo strato filtrante della mascherina della categoria "B" presentava all'analisi IR dei picchi tipici della cellulosa, un polimero che non ha una  $T_{fus}$  in quanto va incontro a combustione o pirolisi a seconda che ci sia presenza di  $O_2$  o meno (43). In Figura 3.22 viene riportato il risultato dell'analisi DSC



**Figura 3.22:** Curva DSC dello strato filtrante della categoria “B”.

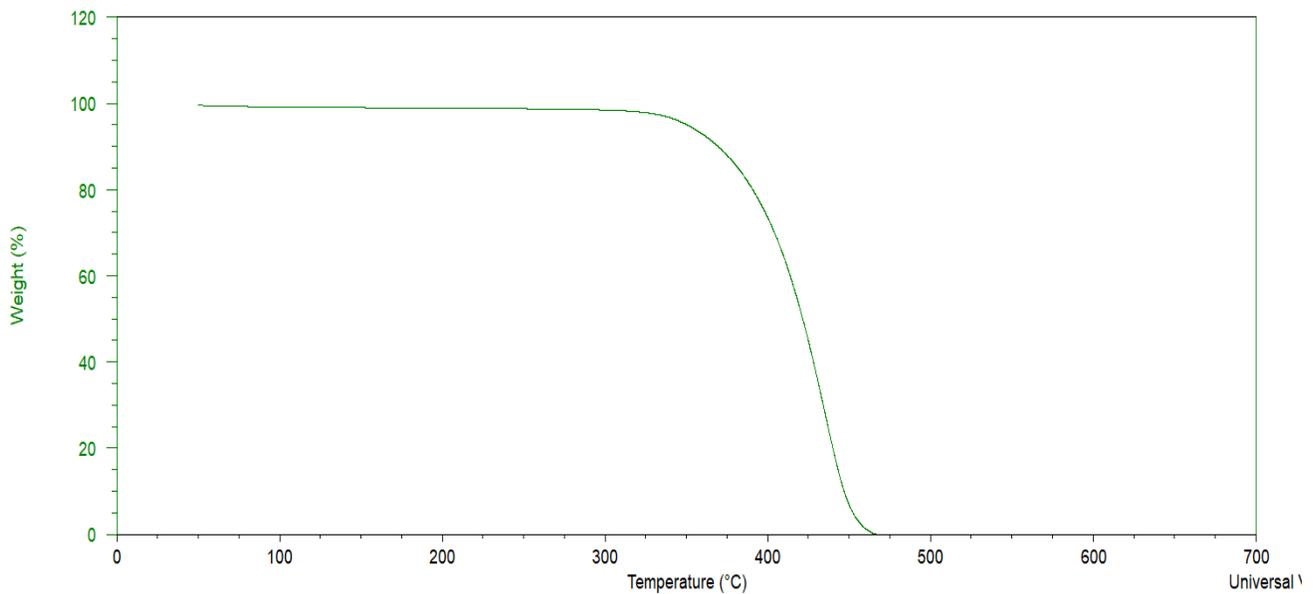
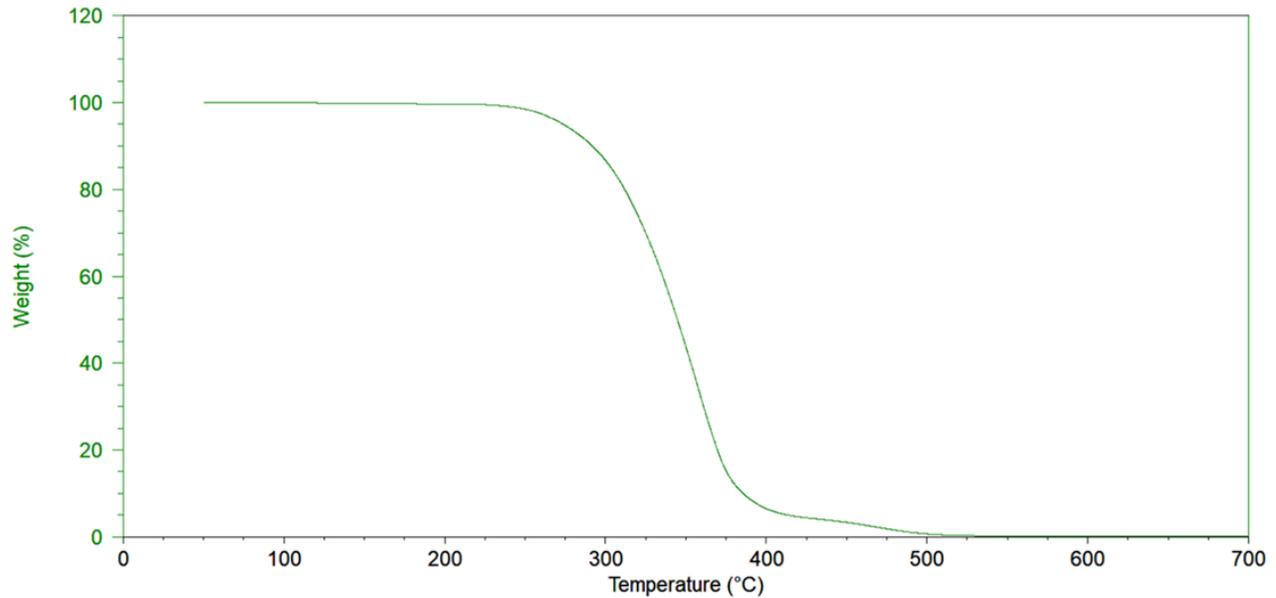
La curva DSC mostra come vi sia un solo picco a circa 90°C, che però risulta avere un'intensità molto meno marcata rispetto a quelli dei grafici precedenti, confrontando il relativo valore del flusso di calore sull'asse delle ordinate. Data l'analogia con i picchi endotermici dovuti a umidità residua all'interno del campione, è possibile immaginare che anche in questo caso si tratti di H<sub>2</sub>O derivante dal precedente uso della mascherina e/o dalla preparazione del campione per analisi.

Di conseguenza, nella curva DSC non sono presenti picchi endotermici relativi al materiale in analisi, come era lecito aspettarsi da un campione in cellulosa sottoposto a temperature non superiori a 270°C

Nelle fasi successive di questo lavoro di tesi, i materiali provenienti dalle mascherine FFP2 verranno processati come descritto nel capitolo 2 a temperature di circa 180°C. È opportuno quindi notare come ci si possa aspettare, a seguito dei risultati di questa caratterizzazione, la presenza di infusi di processo il cui effetto sulle proprietà del prodotto dovrà essere oggetto di indagine.

### 3.3.1.2. TGA

L'analisi TGA è stata eseguita su un campione dell'intera mascherina master, composto quindi da tutti e 5 gli strati nelle proporzioni in cui sono presenti nella mascherina stessa. La prova è stata condotta come descritto nel capitolo 2 sia in aria che in atmosfera controllata con flusso di N<sub>2</sub>. Di seguito sono riportati i grafici ottenuti.



**Figura 3.23:** Curva TGA della mascherina "E" in aria (sopra) e in azoto (sotto)

I risultati della TGA sono stati riportati rapportando il peso del campione (in percentuale) in relazione alla temperatura e quindi, essendo la prova condotta con una rampa di temperatura costante, al tempo.

Analizzando la curva TGA in azoto (Figura 3.23 in basso) si può notare come la degradazione avvenga in unico step. La temperatura di inizio degradazione, ovvero la temperatura alla quale si ha una perdita in peso del 5%, si attesta a circa 350°C e non si ha una presenza apprezzabile di residuo al termine della prova

In aria, invece, la temperatura di inizio degradazione è di circa 275°C. Ciò è dovuto all'effetto catalitico dell' O<sub>2</sub> nella reazione di deidrogenazione ossidativa (particolarmente marcato nel caso del PP per via della presenza di un H particolarmente labile) che permette l'inizio della degradazione a temperature inferiori. Si può notare inoltre come, pur non avendo alla fine della prova un residuo apprezzabile, la velocità di degradazione subisca una marcata diminuzione dopo i 400°C; L'ossigeno presente nell'aria infatti tende a favorire la formazione di strutture stabili ad alta temperatura (doppi legami C=C nella catena del PP) (44).

## 3.2. Blending e caratterizzazione

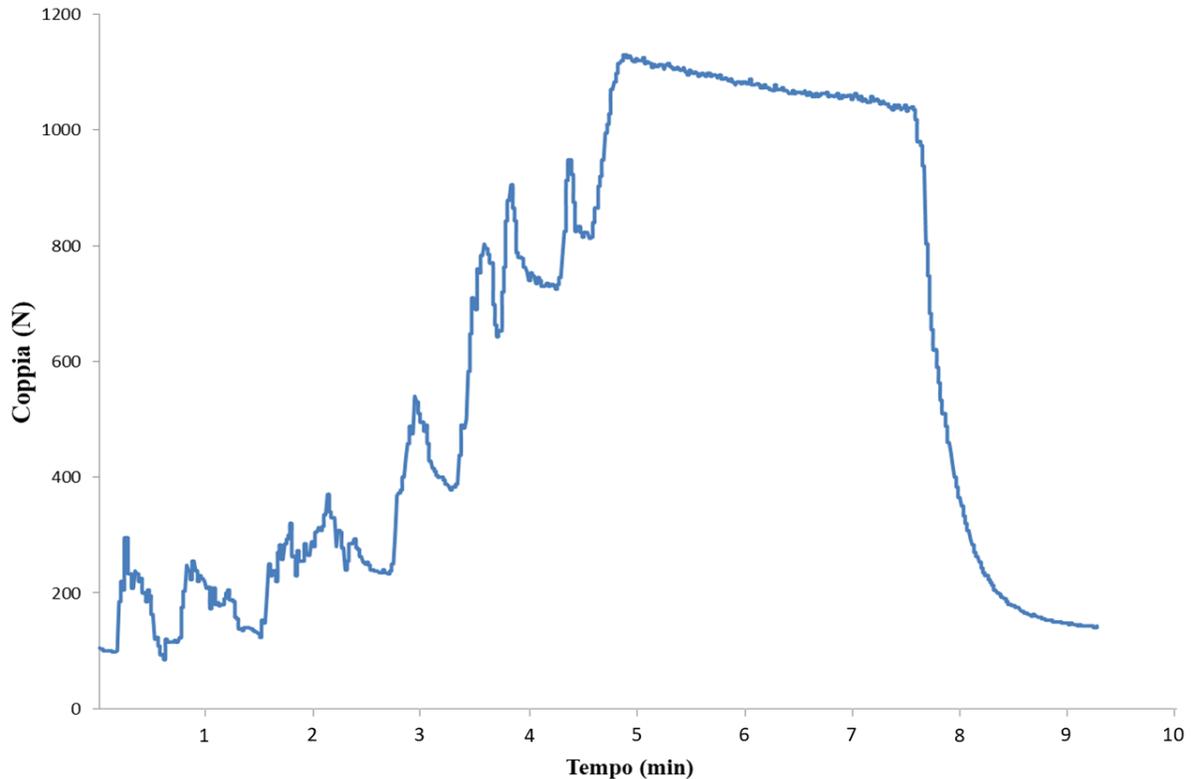
### 3.2.1. Produzione dei blend

Il primo step della seconda parte del lavoro sperimentale è stato quello della produzione tramite mini-estrusore dei blend polimerici, secondo le percentuali descritte nel paragrafo 2.2.2.2.

Dato che i tempi di processo sono stati mantenuti costanti e il passaggio tra le varie fasi (*pre-heating, processing ed estrusione*) è scandito dal timer dello strumento, l'unico step che influisce sul tempo totale di residenza del materiale all'interno dello strumento è il *filling*. Si è quindi cercato di introdurre il materiale (con granuli poco regolari) in modo analogo tra le varie estrusioni, in modo da fargli subire una degradazione simile nella produzione dei 7 campioni da analizzare successivamente.

**Tabella 3.8:** Tempi di residenza per i vari materiali processati

Materiale	Tempo di residenza
100%ch	8' 30 "
90%ch-10%FFP2	8' 15"
70%ch-30%FFP2	7' 20"
50%ch-50%FFP2	8' 40"
30%ch-70%FFP2	9'
10%ch-90%FFP2	8' 10"
100%FFP2	7' 30"



**Figura 3.24:** Grafico coppia/t di un processo di estrusione.

Nella figura 3.24 viene riportato un grafico coppia/t ottenuto dal rilevamento della coppia applicata dallo strumento durante le varie fasi di processo. A titolo di esempio è stato scelto il grafico del blend 70-30.

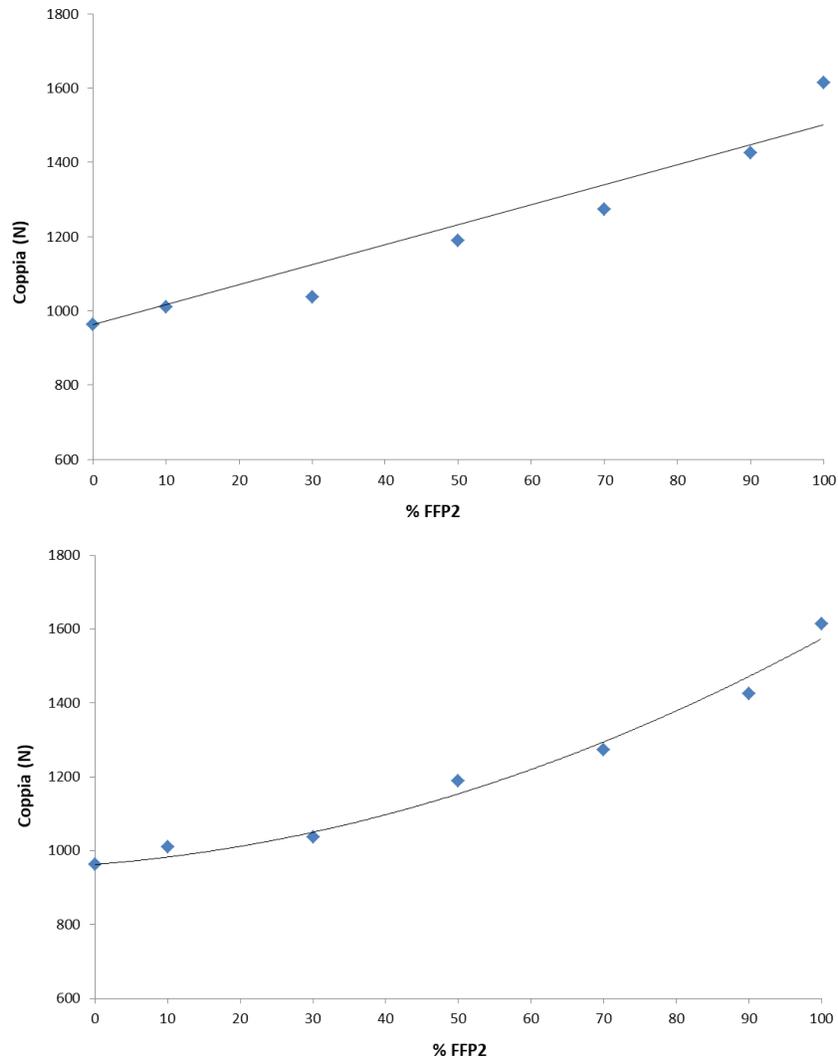
Come si può notare, lo strumento rileva un aumento della coppia necessaria a mantenere i parametri impostati ogni volta che viene introdotto parte del materiale (circa 2-3g per ogni ciclo di immissione, fino a un totale di 13g) all'interno della camera. Terminata la fase di *filling*, la coppia rilevata rimane all'incirca costante fino alla fase di *estrusione* durante la quale cala fino a tornare a zero. Oltre al tempo di residenza discusso in precedenza, è emersa una principale differenza tra i vari blend prodotti, ovvero la coppia rilevata dallo strumento al termine della fase di lavorazione del fuso, il cui valore è stato rilevato subito prima della fase di estrusione. I valori trovati sono riassunti nella Tabella 3.9

**Tabella 3.9:** Valori di coppia all'uscita rilevati durante le estrusioni

Materiale	Coppia all'uscita (N)
100%ch	963
90%ch-10%FFP2	1010
70%ch-30%FFP2	1038
50%ch-50%FFP2	1190
30%ch-70%FFP2	1273
10%ch-90%FFP2	1425
100%FFP2	1615

Come si può notare, il valore della all'uscita cresce di pari passo con il contenuto di mascherine FFP2 all'interno del blend. Il dato risulta in accordo con le informazioni ottenute durante la caratterizzazione dei materiali di partenza: la presenza tra i materiali componenti le FFP2 di polimeri che alle temperature di processo risultano infusi ha avuto un effetto di aumento della viscosità e conseguente innalzamento della coppia necessaria.

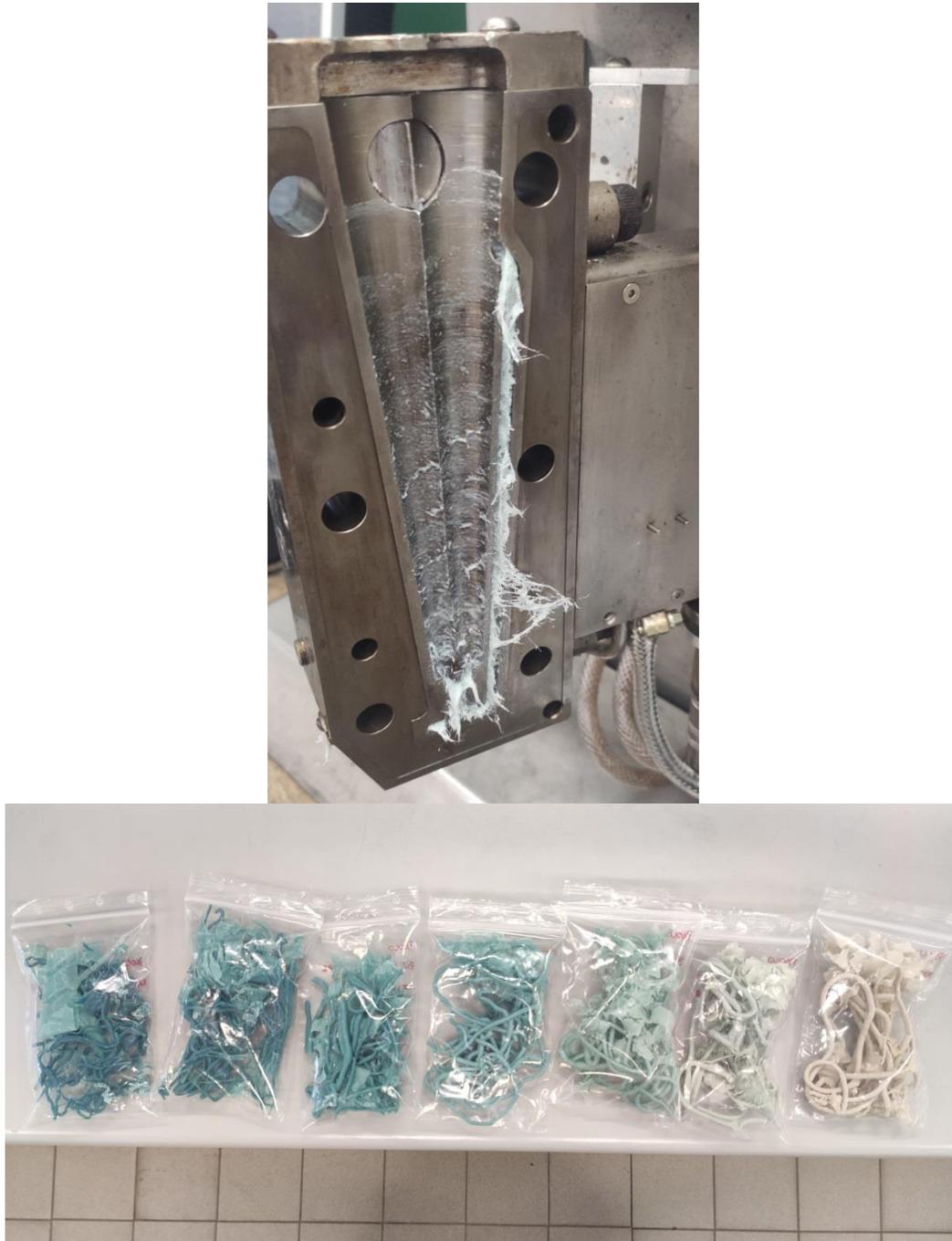
Per valutare la presenza di una correlazione matematica tra i valori di coppia e la percentuale di mascherine FFP2 presenti nel blend, sono stati effettuati due fitting (uno lineare e uno polinomiale) sui dati riportati nella Tabella 3.9



**Figura 3.25:** Fitting lineare (sopra) e parabolico (sotto) dei dati coppia / %FFP2

Dai grafici riportati in Figura 3.25 si può notare come nessuno dei due fitting abbia una precisione elevata. Nel caso lineare, il coefficiente di correlazione è  $R^2 = 0,92$  (che diventa 0.96 escludendo il valore a 100% FFP2) e i primi due punti giacciono sulla retta di fitting, mentre nel caso parabolico  $R^2 = 0,98$ , indice di una migliore correlazione, ma nessun punto giace sulla curva. È possibile quindi che per basse percentuali di FFP2 la coppia segua un andamento lineare, mentre per percentuali più alte l'andamento sia di tipo parabolico.

Come conferma concreta della modifica della viscosità in base alla percentuale di FFP2, nelle fasi di pulizia dello strumento a seguito del processo di estrusione si è potuto notare come all'aumentare del contenuto di FFP2 il materiale risultasse più viscoso e filamentoso. Inoltre la superficie del materiale solidificato a contatto con l'aria e quella del filo prodotto sono risultate meno lisce e uniformi (Figura 3.26).



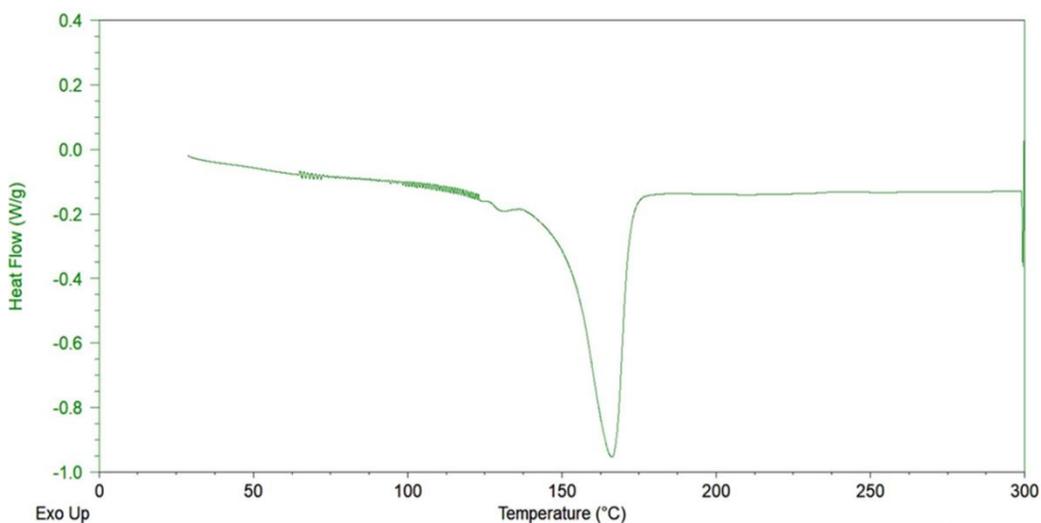
**Figura 3.26:** Particolare dell'interno del mini-estrusore a seguito della produzione del blend 10-90 (in alto) e panoramica dei blend prodotti (in basso). I due materiali agli estremi sono rispettivamente il 100%ch e il 100% FFP2

## 3.2.2. Caratterizzazione dei blend

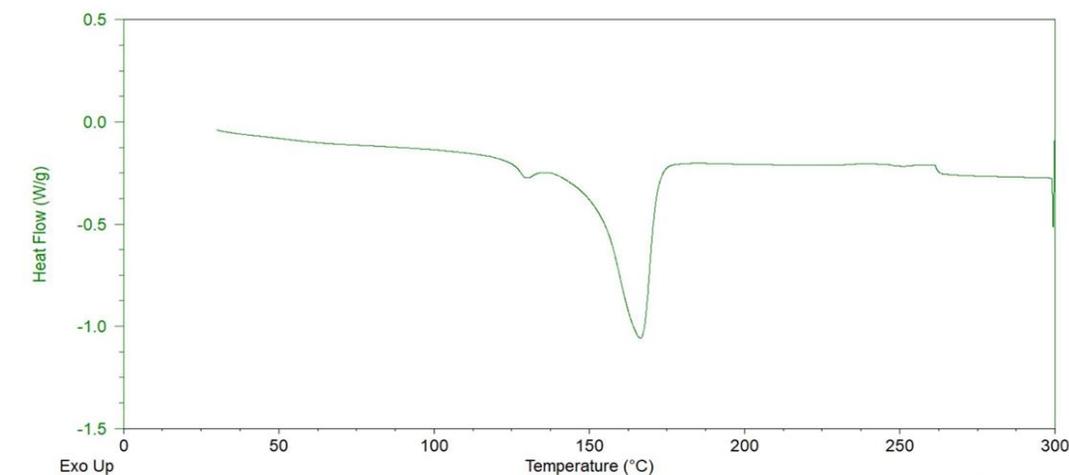
### 3.2.2.1 Caratterizzazione termica: DSC

A seguito della produzione dei blend è stata effettuata una caratterizzazione tramite DSC con lo stesso metodo utilizzato per gli strati delle mascherine, al fine di verificare la avvenuta miscelazione dei materiali di partenza. I risultati attesi erano quindi delle curve che presentassero i picchi di fusione di PP, PE e PET di intensità variabile a seconda delle percentuali di composizione.

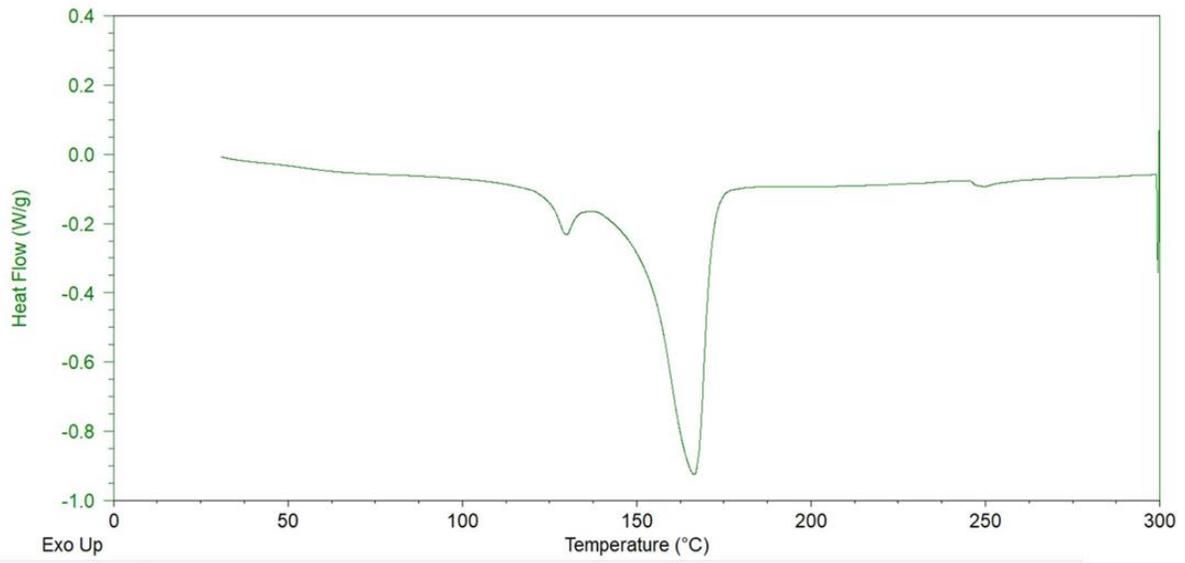
Di seguito sono riportati i risultati delle analisi.



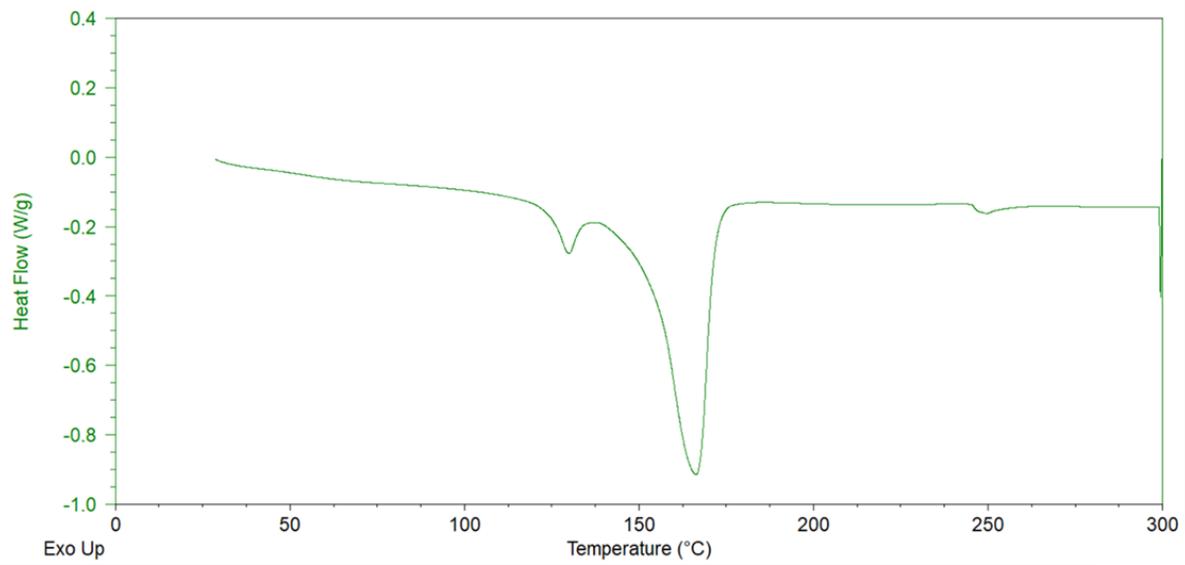
**Figura 3.27:** Curva DSC del 100% mascherine chirurgiche usate



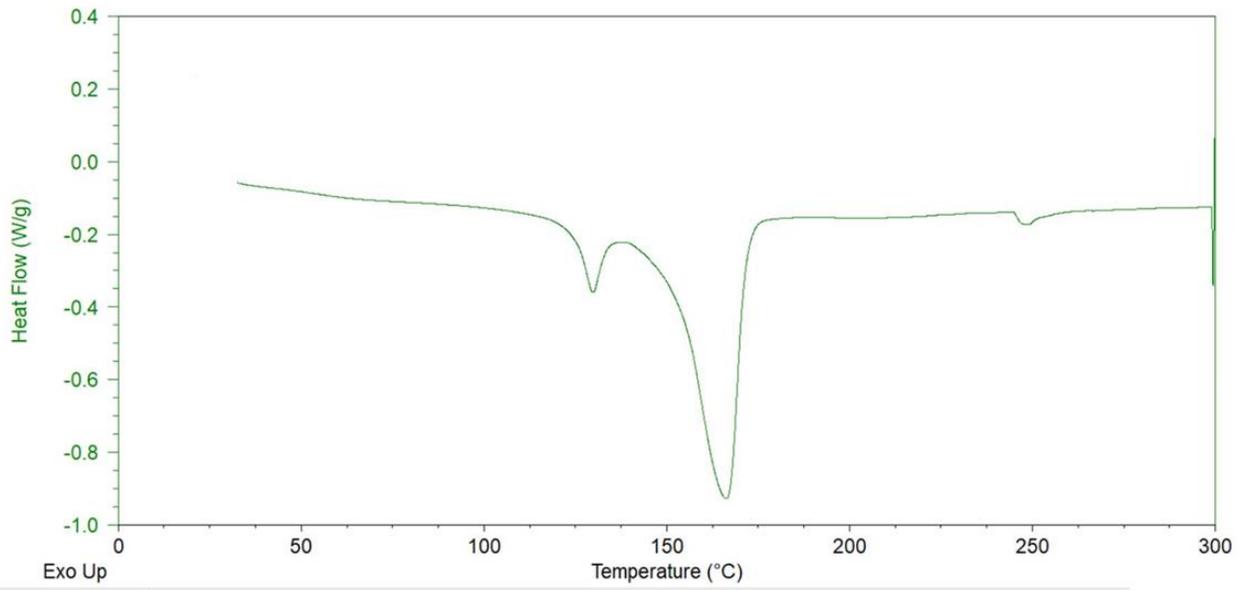
**Figura 3.28:** Curva DSC del 90%ch – 10%FFP2



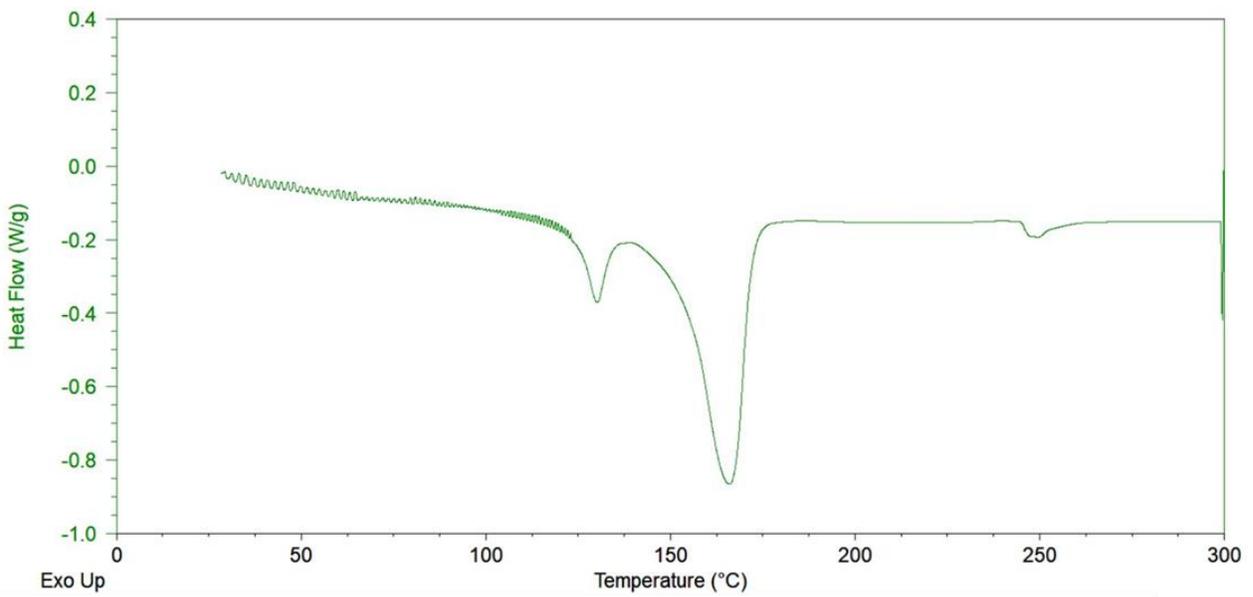
**Figura 3.29:** Curva DSC del 70%ch – 30% FFP2



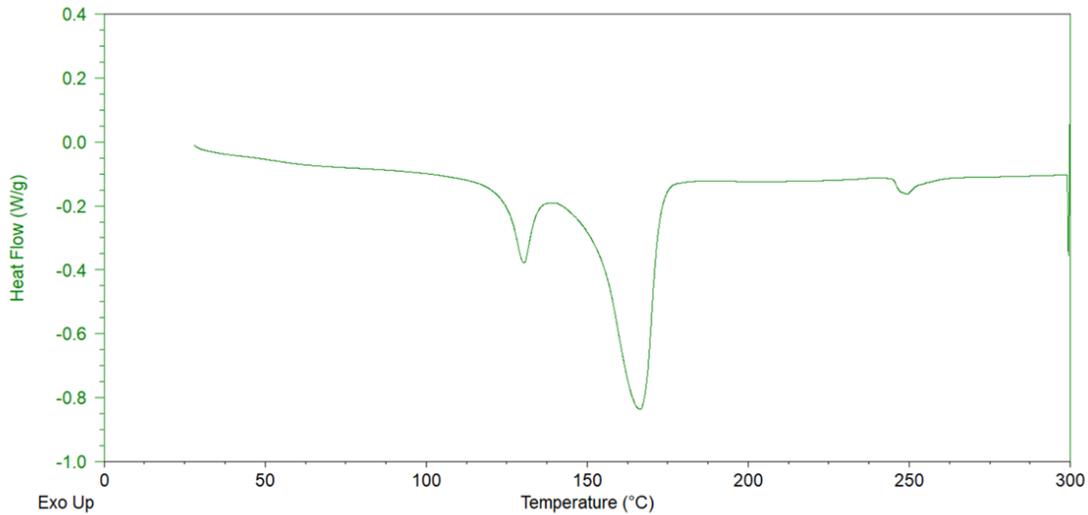
**Figura 3.30:** Curva DSC del 50%ch – 50% FFP2



**Figura 3.31:** Curva DSC del 30%ch – 70%FFP2



**Figura 3.32:** Curva DSC del 10%ch – 90%FFP2

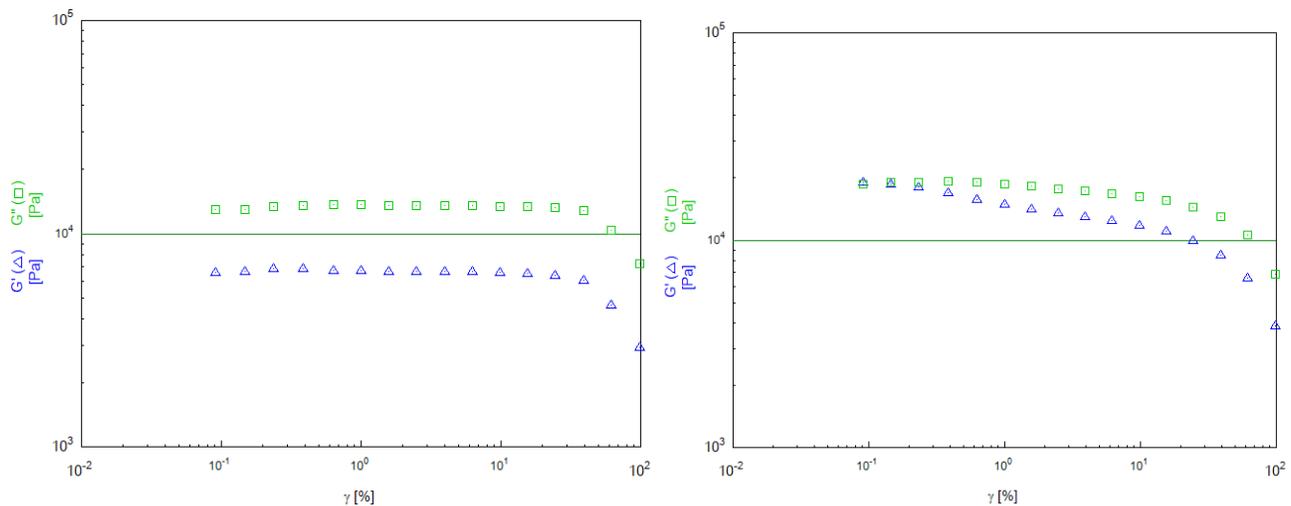


**Figura 3.33:** Curva DSC del 100% FFP2

Analizzando i vari grafici, è possibile notare come siano presenti 3 picchi principali a  $T = 130^{\circ}\text{C}$ ,  $T = 166^{\circ}\text{C}$  e  $T = 249^{\circ}\text{C}$  compatibili rispettivamente con il PE, il PP e il PET. Si nota come sia presente un accenno di picco a circa  $130^{\circ}\text{C}$  anche nel 100%ch, segno di una presenza minima di PE all'interno delle mascherine chirurgiche. Come ci si aspettava, al crescere della % di mascherina FFP2 all'interno del blend corrisponde un progressivo aumento di intensità dei picchi del PE e la comparsa e successiva intensificazione del picco del PET.

### 3.2.2.2 Caratterizzazione Reologica

La caratterizzazione Reologica è stata effettuata secondo i metodi descritti nel capitolo 2. Inizialmente è stata quindi condotta una prova di *Dynamic Strain Sweep* ( $T=180^{\circ}\text{C}$ ), al fine di evidenziare il campo di viscoelasticità lineare degli estrusi contenenti il 100% di mascherine chirurgiche e il 100% di mascherine FFP2. I risultati delle due prove sono riportati in Figura 3.34



**Figura 3.34:** Prove di Dynamic Strain Sweep del 100% chirurgiche (sinistra) e del 100% FFP2 (destra).

Analizzando i due grafici si può notare come nel caso delle mascherine 100% chirurgiche sia presente una zona di viscoelasticità lineare molto più estesa rispetto alle FFP2 e che i moduli  $G'$  e  $G''$  abbiano un valore assoluto maggiore nel caso delle seconde. Possiamo considerare quindi le mascherine FFP2 come aventi un comportamento meno newtoniano rispetto alle chirurgiche alle temperature di processo (corrispondenti a quelle di analisi). Le ragioni sono riconducibili alla presenza di fibre infuse che, a  $180^{\circ}\text{C}$ , agiscono come rinforzane del fuso.

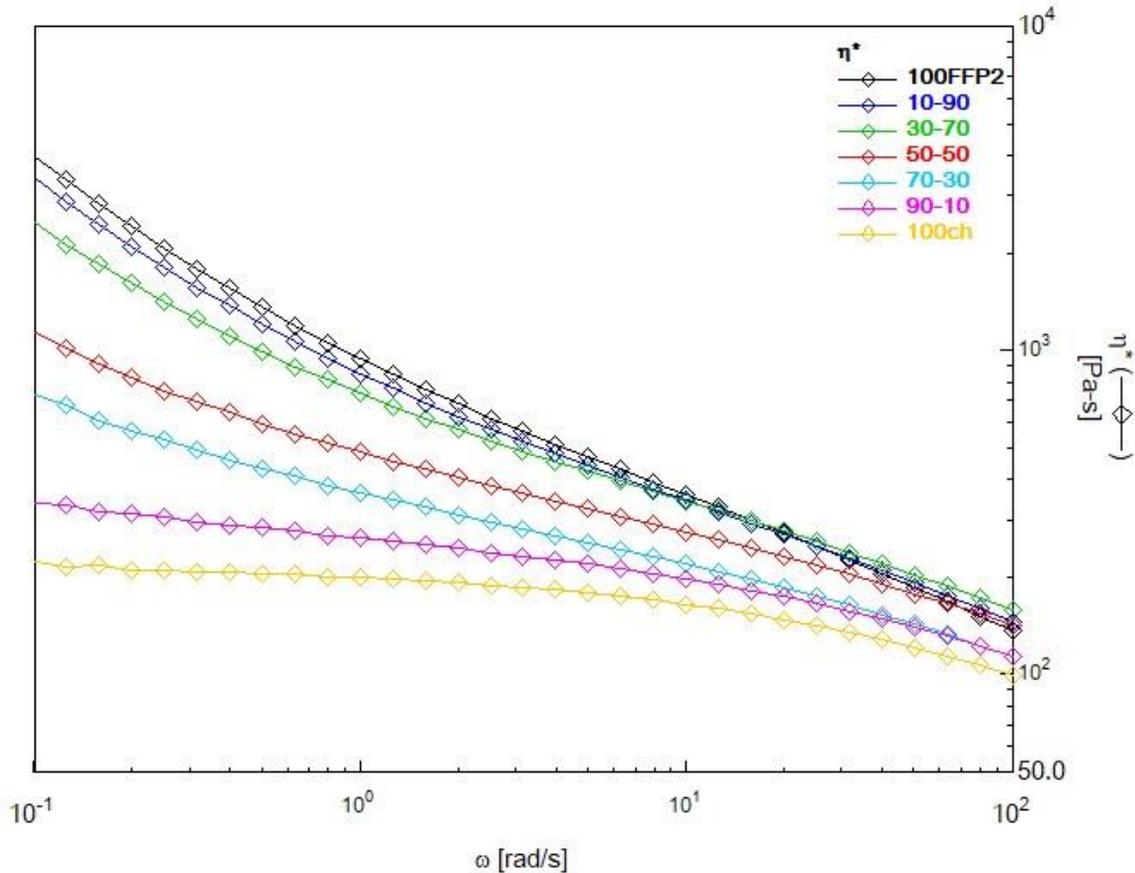
Analizzando i due range di viscoelasticità lineare, il valore di Strain scelto per le successive prove di *Dynamic Frequency Sweep* è  $\gamma = 5\%$ , individuato come limite minimo della zona di viscoelasticità lineare tra quello delle mascherine chirurgiche e quello delle mascherine FFP2.

Sono state quindi condotte successivamente le prove di Frequency Sweep per tutti e 7 i provini per reologia attenuati come descritto nel capitolo 2, analizzando anche il comportamento del 100%ch e del 100%FFP2 che sono stati utilizzati come valori di riferimento.



**Figura 3.35:** Provini per reologia dei vari blend prodotti al mini-estrusore.

Nelle prove di Frequency Sweep si è quindi analizzata la presenza di una possibile correlazione il comportamento non-newtoniano dei materiali e la percentuale di mascherine FFP2 al loro interno presente, con particolare attenzione alla eventuale presenza di concentrazioni di soglia per un cambio di proprietà. I risultati delle prove sono riportati in Figura 3.36



**Figura 3.36:** Prova di Frequency Sweep sui blend prodotti al mini-estrusore.

Nel grafico sono riportate tutte e 7 le curve dei materiali analizzati per facilitarne il confronto. Innanzitutto è possibile notare come i valori di viscosità ad alta frequenza (intersezione delle curve con l'asse y) siano confrontabili tra i vari blend. In secondo luogo, si nota chiaramente come la presenza di materiale proveniente da mascherine di tipo FFP2 all'interno del blend porti ad un aumento di viscosità sempre più marcato man mano che la frequenza si sposta su valori più bassi (zona sinistra del grafico). Inoltre, l'aumento di viscosità, a parità di  $\omega$ , è tanto più netto tanto maggiore è la percentuale di FFP2 nel blend, con due distinzioni molto nette tra il 10% e il 30% e tra il 50% e il 70%.

Questa prova conferma quindi come esista una correlazione tra % di FFP2 e aumento della caratteristica non-newtoniana del materiale alla temperatura di analisi. Durante l'analisi dei risultati ottenuti ci si è quindi chiesti se, in virtù del comportamento esibito dai materiali analizzati (che ricorda quello dei polimeri contenenti cariche), le curve potessero essere modellizzate secondo l'equazione di Carreau modificata per polimeri caricati (3.1)

$$\eta^*(\omega) = \frac{\eta_0}{[1+\omega\lambda]^{(1-n)}} + \frac{\sigma_0}{\omega} \quad (3.1)$$

Dove  $\eta_0$ ,  $n$ ,  $\sigma_0$  e  $\lambda$  sono parametri sperimentali. Nella Tabella 3.10 è riportato l'esito del fitting (effettuato tramite software) delle curve in Frequency Sweep assieme alla correlazione tra modello e curve.

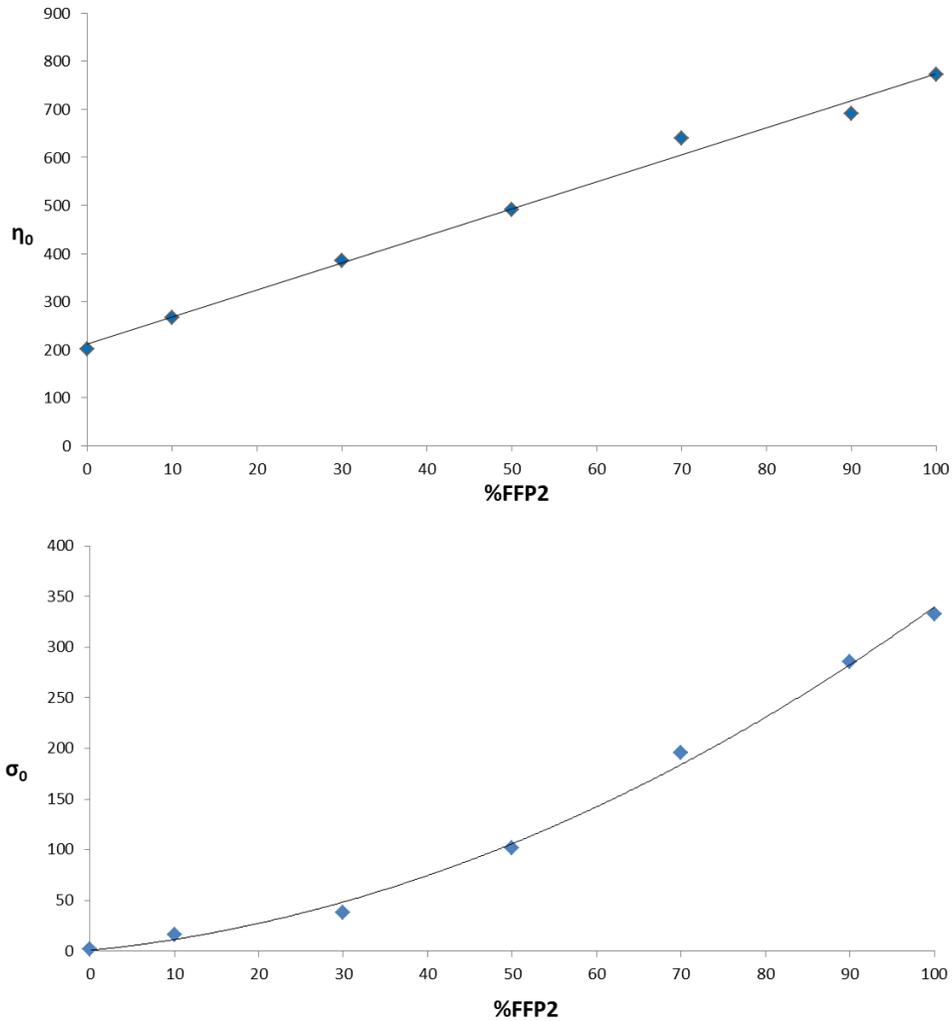
**Tabella 3.10:** Valori dei parametri dell'equazione di Carreau modificata e correlazione tra modello e dati sperimentali.

<i>Campione</i>	$\eta_0$	$\lambda_0$	$n$	$\sigma_0$	<i>Correlazione</i>
<b>100%ch</b>	202	0,1	0,72	2	0,9982
<b>90%-10%</b>	267	0,22	0,74	16	0,9976
<b>70%-30%</b>	386	0,8	0,73	38	0,9985
<b>50%-50%</b>	491	0,81	0,72	102	0,9993
<b>30%-70%</b>	639	0,69	0,67	196	0,9989
<b>10%-90%</b>	691	0,76	0,64	286	0,9992
<b>100% FFP2</b>	773	0,83	0,61	333	0,9995

A causa di un fitting non perfetto che portava ad ottenere alcuni dei parametri riportati con valore negativo, per i blend 90-10 e 50-50 è stato escluso il punto a shear rate pari a  $10^{-1}$  rad/s

Osservando la correlazione, si può notare come questa presenti valori molto vicini all'unità per tutti le curve prese in esame. Si può quindi concludere che l'equazione di Carreau modificata esprime in modo accurato l'andamento della viscosità in relazione alla percentuale di FFP2. Dati i risultati ottenuti, ci si è quindi chiesti se il motivo di tale andamento fosse una eventuale carica presente all'interno di alcuni (o tutti) gli strati delle mascherine FFP2 oppure l'azione di rinforzo dovuta alle fibre infuse (in particolare PET e cellulosa). Nel paragrafo 3.3.1.2 l'analisi TGA non aveva fornito risultati circa la presenza apprezzabile di cariche all'interno degli strati in PP e PE, pertanto il comportamento reologico è stato attribuito agli infusi presenti nel materiale.

Nel seguente grafico (Figura 3.37) sono stati riportati i valori di  $\eta_0$  e  $\sigma_0$  in funzione della % di FFP2:



**Figura 3.37:** Andamento dei parametri  $\eta_0$  (in alto) e  $\sigma_0$  (in basso).

Come si può vedere dai grafici riportati, al fine di evidenziare eventuali correlazioni tra i parametri e la percentuale di FFP2 presente nel blend è stato effettuato un fitting lineare per il parametro  $\eta_0$  e polinomiale per il parametro  $\sigma_0$ . I risultati sono riportati nella Tabella 3.11, assieme al valore di  $R^2$  (coefficiente di correlazione):

**Tabella 3.11:** Parametri di fitting e coefficienti di Correlazione per  $\eta_0$  e  $\sigma_0$ .

<i>Parametro</i>	<i>Equazione tipo</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
$\eta_0$	$y = Ax + B$	5,6	211,8		0,9931
$\sigma_0$	$y = Ax^2 + Bx + C$	0,0026	0,826	0,636	0,997

Analizzando i dati presenti in tabella, si può notare come il coefficiente di correlazione confermi quanto si vede dal grafico: l'andamento dei due parametri dell'equazione di Carreau risulta approssimabile a una correlazione lineare per  $\eta_0$  e a una polinomiale per  $\sigma_0$ , permettendo quindi in studi futuri di prevederne il valore (almeno in prima approssimazione) in base alla percentuale di FFP2 presente nel blend.

### 3.3. Scale-up

Al termine della caratterizzazione dei 5 blend e dei due materiali di partenza prodotti tramite mini-estrusore il lavoro di tesi è proseguito con la produzione di materiale su scala maggiore, tramite utilizzo dell'estrusore Termofisher descritto nel paragrafo 2.2.2.2. (circa 150g di materiale per estrusione). In questo modo è stato prodotto abbastanza materiale per le successive caratterizzazioni meccaniche ed è stato possibile evidenziare eventuali differenze nelle proprietà tra i blend così prodotti e quelli caratterizzati nel capitolo precedente.

La scelta di quali percentuali produrre è stata effettuata tenendo conto delle finalità di questo lavoro di tesi: volendo infatti analizzare le proprietà di ipotetici materiali prodotti dal riciclo di mascherine chirurgiche e FFP2, sono stati ipotizzati due scenari principali:

- Raccolta separata delle mascherine: in questo caso, ipotizzando una raccolta differenziata tra FFP2 e chirurgiche sono state scelte due composizioni che tenessero conto anche di eventuali “inquinamenti” dovuti a una non precisa differenziazione. I due blend selezionati sono pertanto stati il **90-10** e il **10-90**
- Raccolta mista: considerando di effettuare una raccolta di tutte le mascherine senza differenziare chirurgiche da FFP2 la composizione scelta è stata **50-50**

Per completezza di risultati, è stato inoltre deciso di effettuare l'estrusione e la caratterizzazione anche del materiale composto al 100% da mascherine FFP2 in modo da poterne effettuare le prove meccaniche.

#### Estrusione

La produzione dei blend tramite estrusore Termofisher è stata effettuata con i parametri riportati nel capitolo 2. La principale complicazione che è stata rilevata durante il processo è stata quella di mantenere un'alimentazione costante dell'estrusore: Per via dell'eterogeneità dimensionale dei granuli dei materiali di partenza, infatti, all'interno del dosatore si assisteva alla formazione di tappi che ne impedivano l'uscita controllata secondo la velocità di rotazione della coclea. Ciò ha portato inevitabilmente ad avere volumi non costanti di materiale in uscita, con una conseguente diminuzione di diametro del filo e spesso una sua rottura sotto la forza di trazione del sistema di taglio.

Un secondo problema per la stabilità del filo in uscita, riscontrato soprattutto nella produzione del materiale composto dal 90% di mascherine chirurgiche, è stata la scarsa viscosità del blend prodotto. Per questo motivo infatti la stabilità del filo è risultata molto scarsa, costringendo per molte parti di filamento estruso a dover effettuare la procedura di taglio una volta terminata l'estrusione e non in continuo con essa. Con l'aumento della percentuale delle mascherine FFP2 e il conseguente aumento di viscosità del blend prodotto, il problema è risultato meno impattante fino a scomparire durante la produzione del 10-90 e del 100% FFP2.

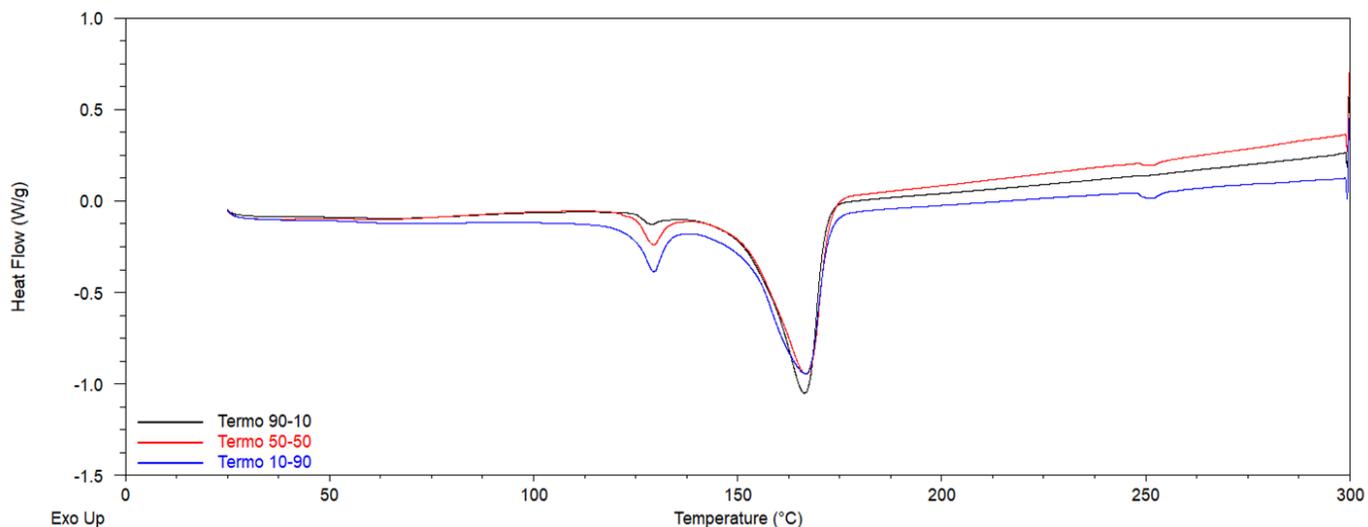
Nonostante le complicazioni sopra riportate, è stato possibile produrre pellet di dimensione regolare per tutte le formulazioni oggetto di analisi (Figura 3.38)



**Figura 3.38:** Pellet prodotti tramite estrusore Termofisher. Da sinistra: 90-10, 50-50 e 10-90.

### 3.3.1. Caratterizzazione termica – DSC

Come già fatto per i blend prodotti tramite mini-estrusore, il primo step di caratterizzazione è stata la DSC, secondo gli stessi parametri delle prove precedenti.



**Figura 3.39:** Curve DSC dei tre blend estrusi tramite Termofisher.

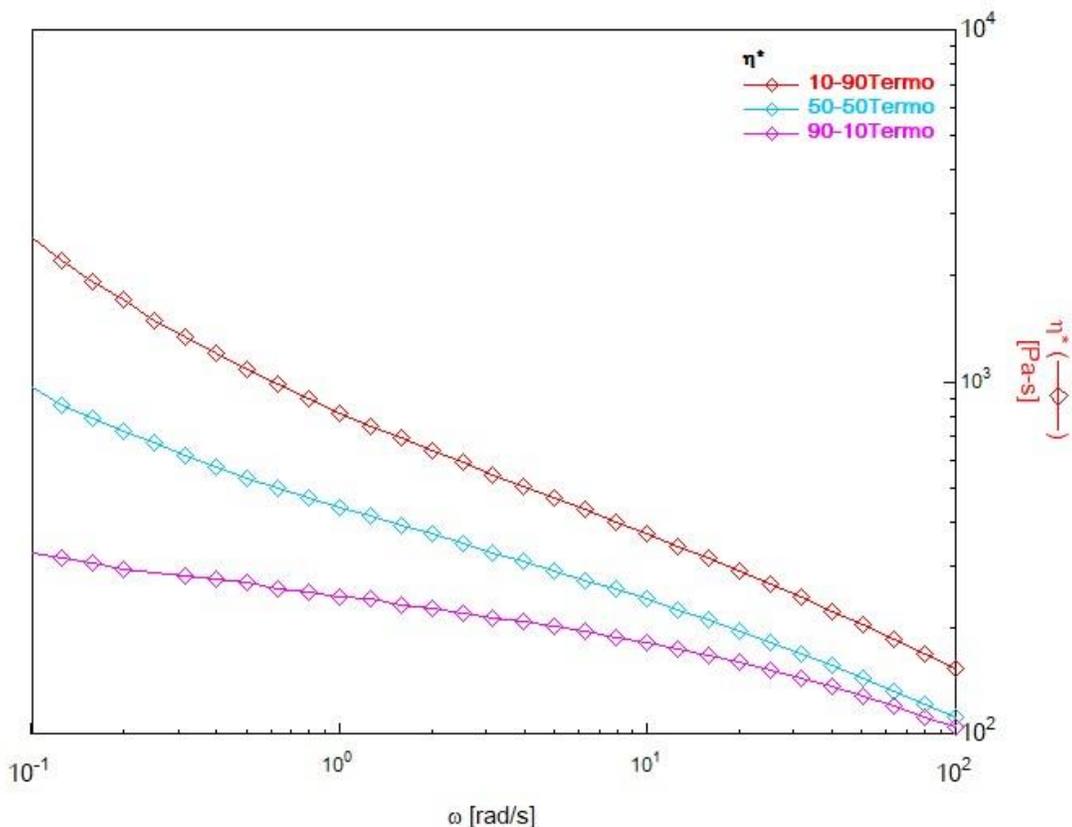
Nella Figura 3.39 sono riportate le tre curve DSC degli estrusi tramite Termofisher. In analogia con quanto visto per gli i blend nel paragrafo 3.2.2. le temperature a cui si osserva la presenza di picchi endotermici sono

compatibili con le temperature di fusione del PE, PP e PET. Tali temperature sono inoltre costanti con la variazione di concentrazione di FFP2 all'interno dei blend.

Rispetto ai grafici visti in precedenza, si può notare come il picco del PET risulti leggermente meno marcato. Nella valutazione del segnale DSC deve essere però tenuto in considerazione che i granuli di partenza possono risultare molto eterogenei in termini di composizione chimica, in quanto le mascherine non sono state processate suddivise per categorie ma in modo casuale. È quindi possibile che la composizione di due provini per la DSC differisca in modo sensibile in termini quantitativi.

### 3.3.2. Caratterizzazione reologica

La prova reologica per gli estrusi al Termofisher è stata effettuata con gli stessi parametri usati in precedenza. Non è stata ripetuta la prova in Strain Sweep e come valore di  $\gamma$  è stato preso il 5% scelto dalle prove degli estrusi tramite mini-estrusore.



**Figura 3.40:** Curve reologiche dei blend estrusi al Termofisher.

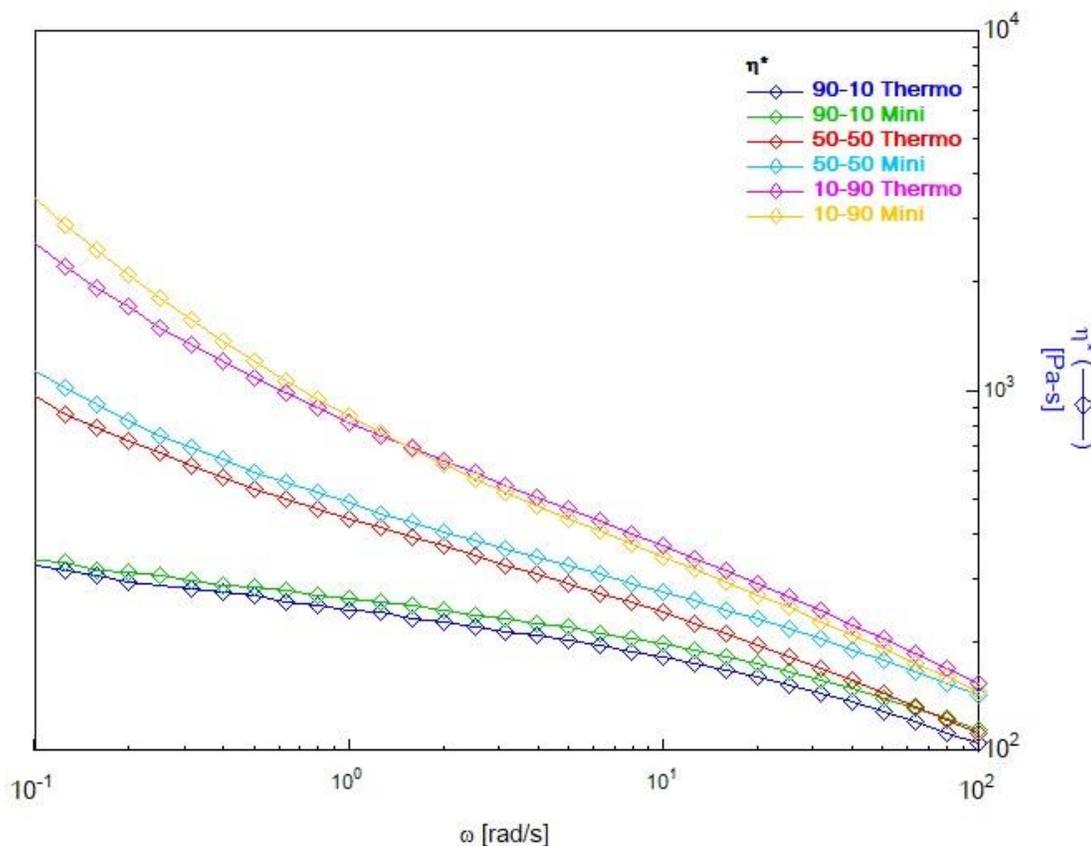
Nella Figura 3.40 sono riportate le curve reologiche dei blend. Come si può notare, al diminuire dello shear rate si osserva un progressivo aumento della viscosità secondo un comportamento non newtoniano. Inoltre, questo comportamento risulta tanto più accentuato tanto maggiore è la percentuale di mascherine FFP2 presenti nel blend.

Anche in questo caso è stato effettuato quindi un fitting dei dati sperimentali secondo l'equazione di Carreau modificata per i polimeri contenenti cariche (3.2). I risultati ottenuti sono riassunti nella Tabella 3.12, tenendo conto che per il blend 90-10 è stato escluso un punto (tra i 7 e gli 8 rad/s) per una correlazione ottimale.

**Tabella 3.12:** Valori dei parametri dell'equazione di Carreau per gli estrusi al Termofisher e correlazione con il modello.

<i>Campione</i>	$\eta_0$	$\lambda_0$	$n$	$\sigma_0$	<i>Correlazione</i>
<b>90%-10%</b>	254	0,29	0,75	8	0,9970
<b>50%-50%</b>	469	0,74	0,67	53	0,9989
<b>10%-90%</b>	739	0,58	0,62	194	0,9986

Per valutare possibili differenze dovute al metodo di produzione dei blend, viene riportato in Figura 3.41 il paragone tra le curve reologiche ottenute per i provini prodotti al mini-estrusore e al Termofisher.



**Figura 3.41:** Paragone tra le curve reologiche degli estrusi tramite mini-estrusore e Termofisher.

Come si può notare dal grafico, le rispettive curve di ogni composizione analizzata risultano avere un andamento molto simile, quasi sovrapponibile. Si notano alcune differenze ad alti shear rate, in particolare per la composizione 50%ch – 50% FFP2 dove l'estruso al Termofisher presenta un incremento della viscosità più rapido. In generale i materiali presentano andamenti confrontabili.

### 3.3.3 Prove meccaniche

L'ultima caratterizzazione di questo lavoro di tesi è stata effettuata al fine di analizzare le proprietà meccaniche dei 3 blend prodotti a seguito dello scale-up, oltre a quelle dei provini composti da 100%FFP2. Sono stati analizzati un totale di 10 provini per tipo, prodotti secondo la norma ISO-527A-5° descritta nel capitolo 2.

Di seguito sono riportati i grafici sforzo/deformazione dei vari blend.

#### 90-10

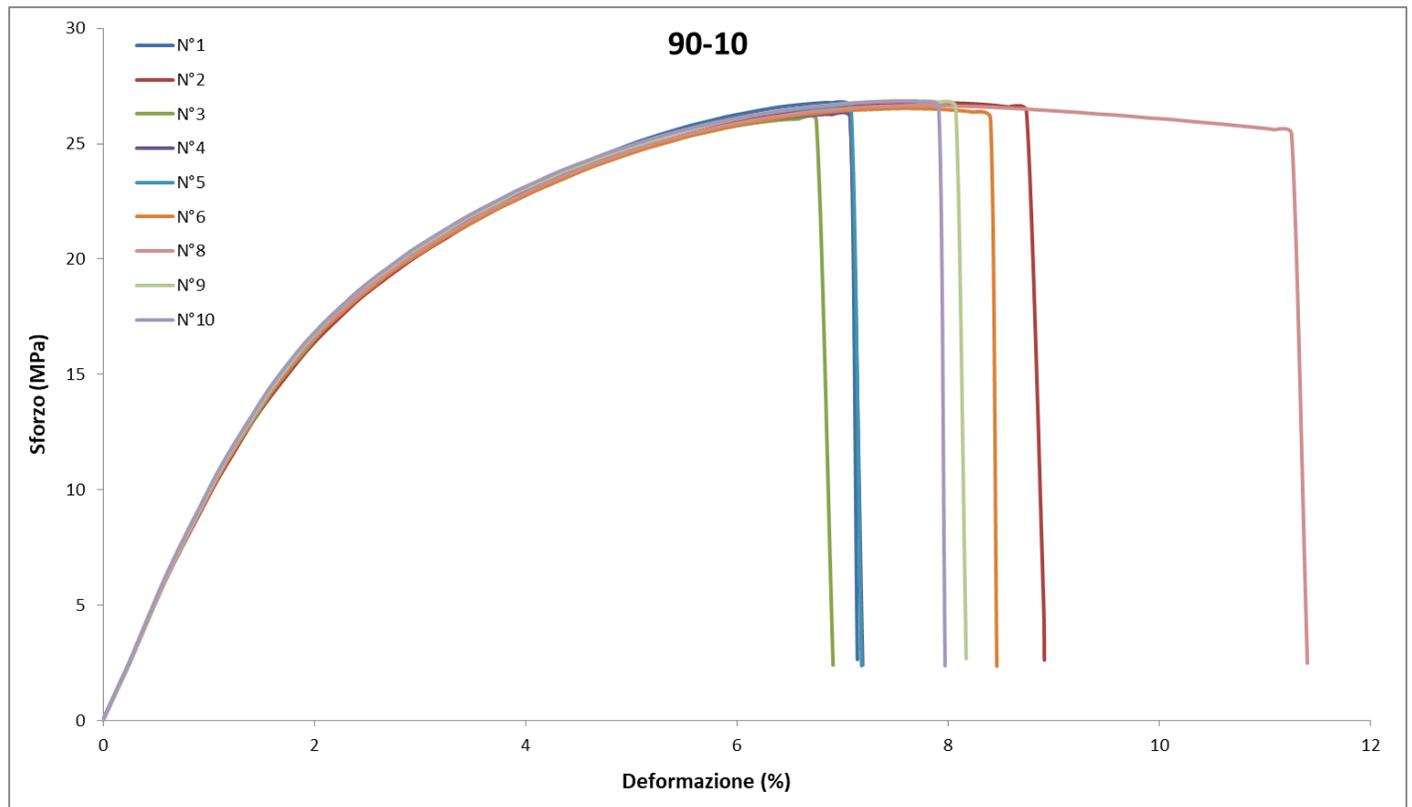


Figura 3.42: Curva sforzo-deformazione del blend 90-10.

50-50

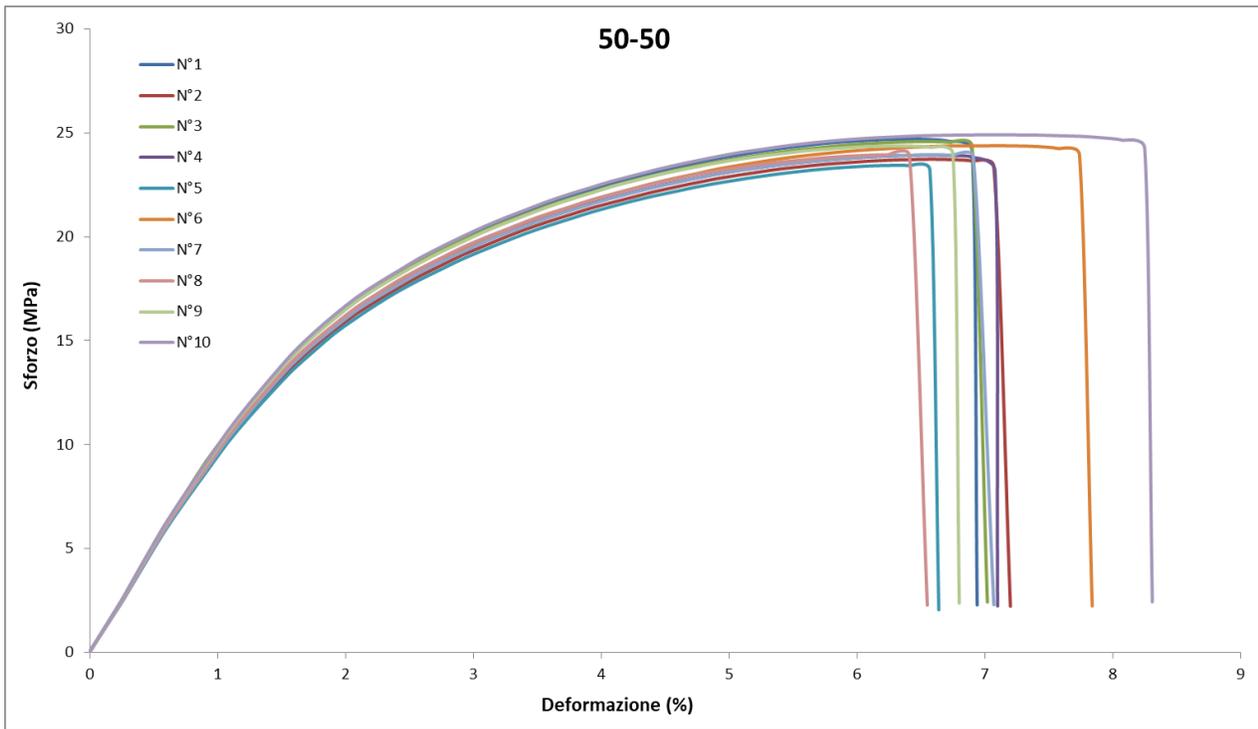


Figura 3.43: Curva sforzo-deformazione del blend 50-50.

10-90

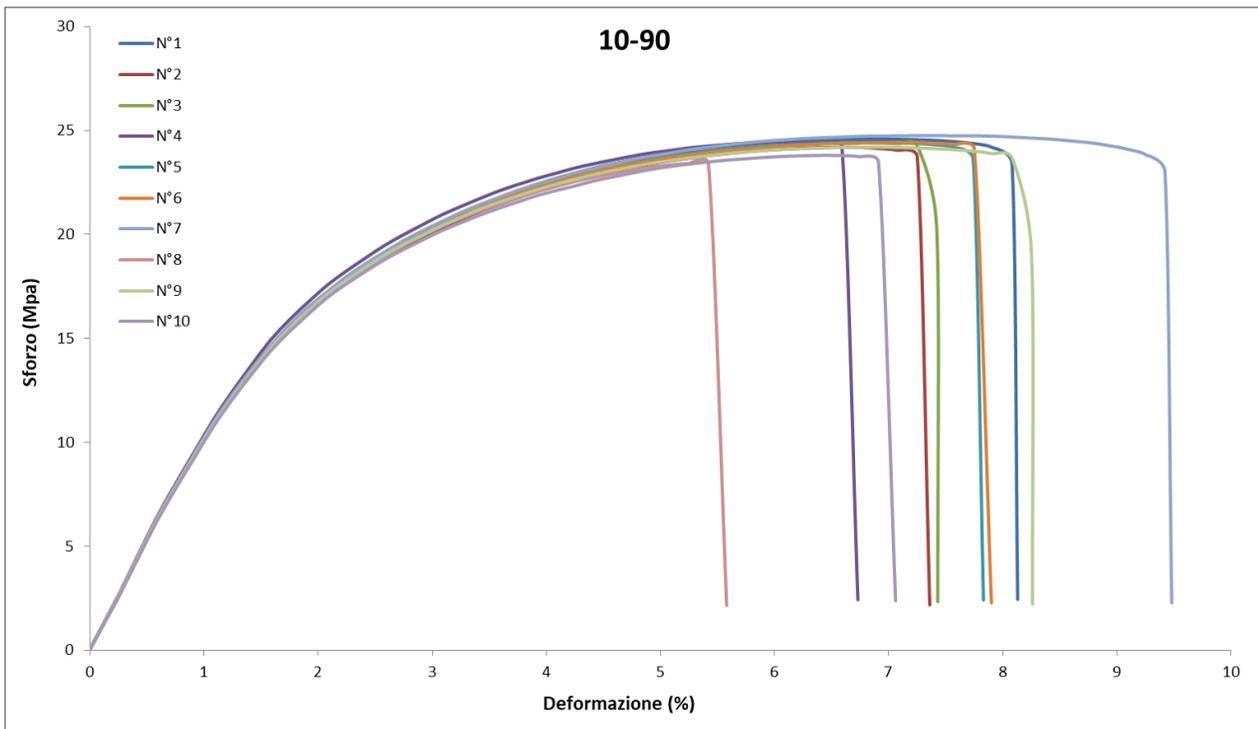
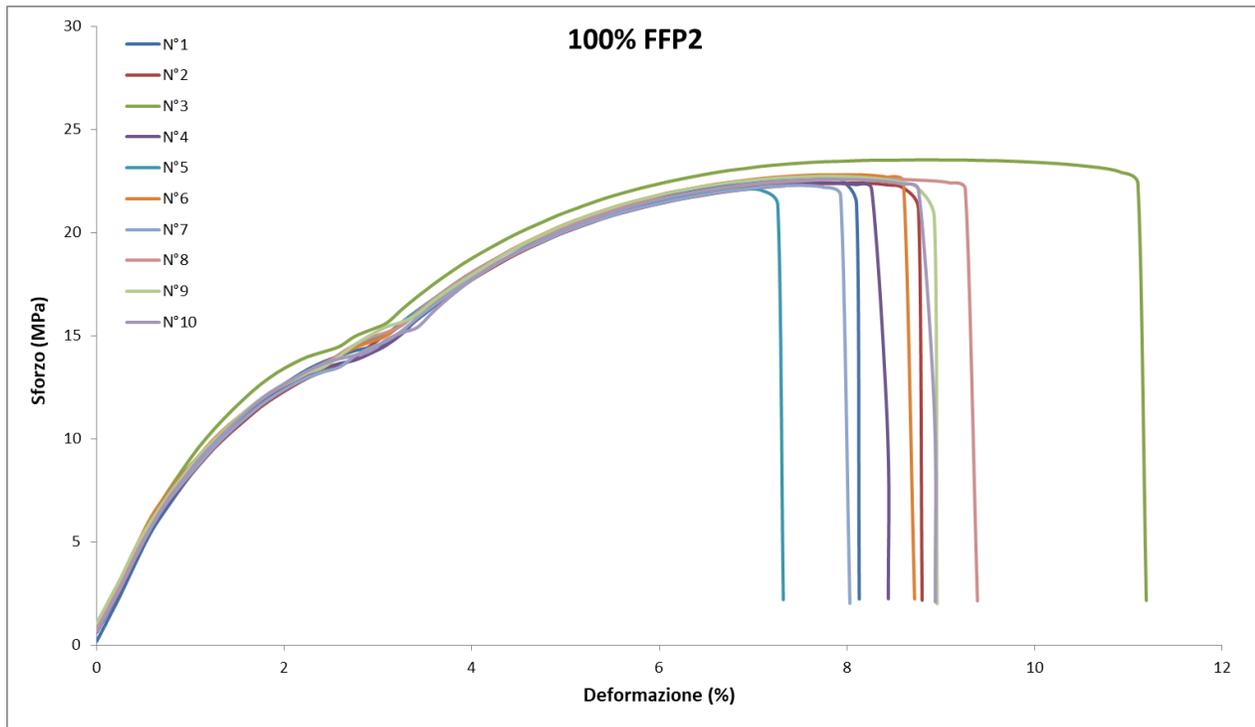


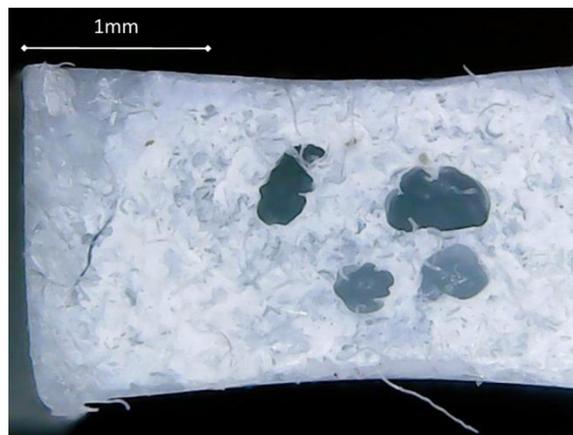
Figura 3.44: Curva sforzo-deformazione del blend 10-90.

## 100% FFP2



**Figura 3.45:** Curva sforzo-deformazione del 100% FFP2.

In tutti i grafici riportati è possibile notare come le curve dei 10 provini siano sovrapponibili le une alle altre. Le proprietà meccaniche dei vari provini, in particolare il modulo elastico, risultano quindi confrontabili tra loro. Il fattore di differenziazione maggiore tra i vari campioni è la deformazione a rottura, che oscilla in generale tra il 5% e l'11%. Analizzando esteticamente le superfici di frattura, si è potuto notare come queste siano avvenute sempre in corrispondenza di vuoti interni e/o bolle d'aria nel tratto utile del provino (Figura 3.46). Questo dato fornisce un'indicazione di come lo stampaggio ad iniezione non abbia prodotto un riempimento ottimale dello stampo, probabilmente per un disallineamento tra l'ugello di uscita del materiale fuso e l'ingresso dello stampo stesso.



**Figura 3.46:** Superficie di frattura di un provino per prove meccaniche.

Nella Tabella 3.13 sono riportati i valori medi delle proprietà meccaniche per ogni serie di provini:

**Tabella 3.13:** Tabella riassuntiva delle proprietà meccaniche dei blend.

<i><b>Materiale</b></i>	<i><b>Modulo medio (Mpa)</b></i>	<i><b>Deformazione media (%)</b></i>	<i><b>Sforzo medio a rottura (Mpa)</b></i>
<i><b>90%-10%</b></i>	994	8,25	26,2
<i><b>50%-50%</b></i>	994	7,06	23,8
<i><b>10%-90%</b></i>	1038	7,45	23,7
<i><b>100%FFP2</b></i>	852	8,68	21,9

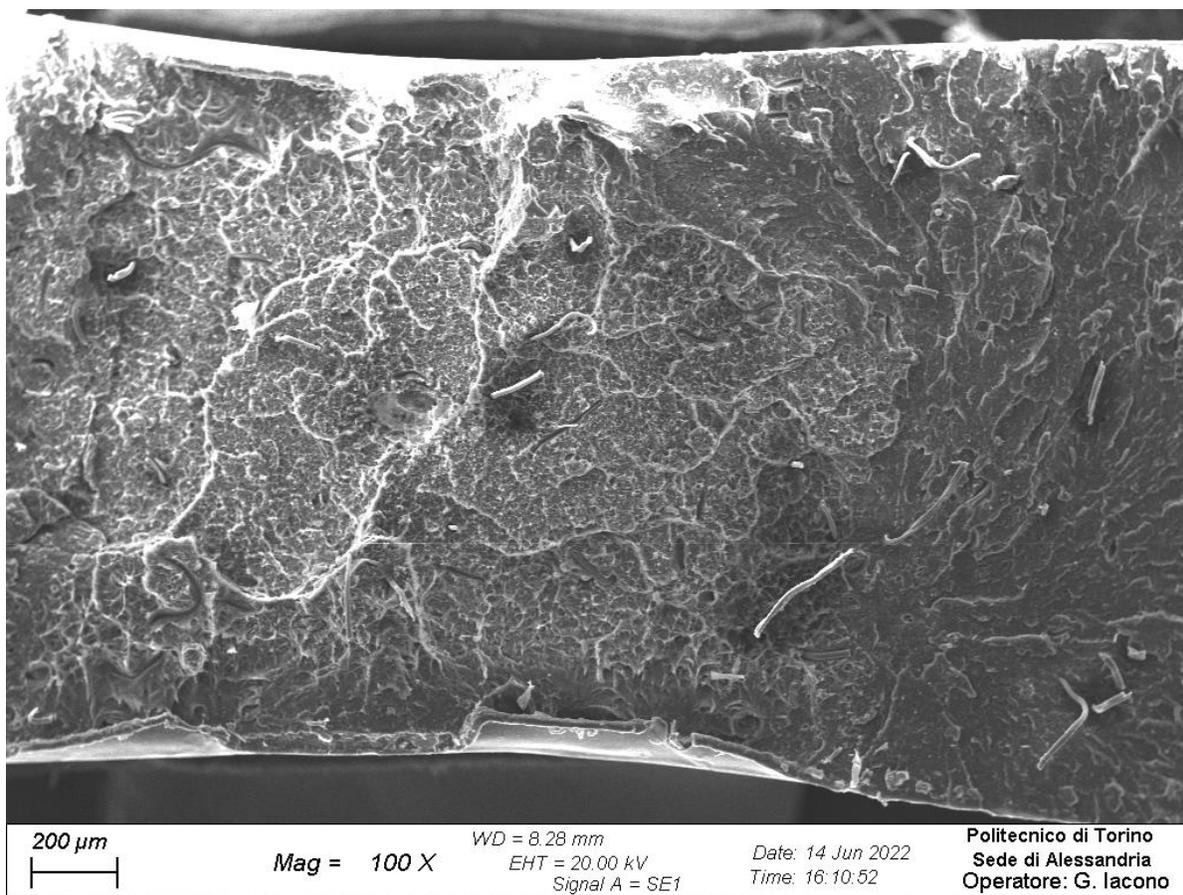
Dai dati ottenuti, si nota come i valori di *modulo elastico (E)*, *deformazione media a rottura* e *sforzo medio a rottura* si mantengano su valori molto simili nei vari blend, con un leggero aumento tra il 50% e il 90% di FFP2. I valori di modulo e sforzo a rottura riguardanti il 100% FFP2 si discostano leggermente dagli altri, pur rimanendo all'interno dello stesso ordine di grandezza.

In conclusione quindi, la modifica della percentuale di mascherine FFP2 all'interno del volume di materiale riciclato non sembra avere particolari effetti sulle proprietà meccaniche

### 3.3.4. Analisi SEM

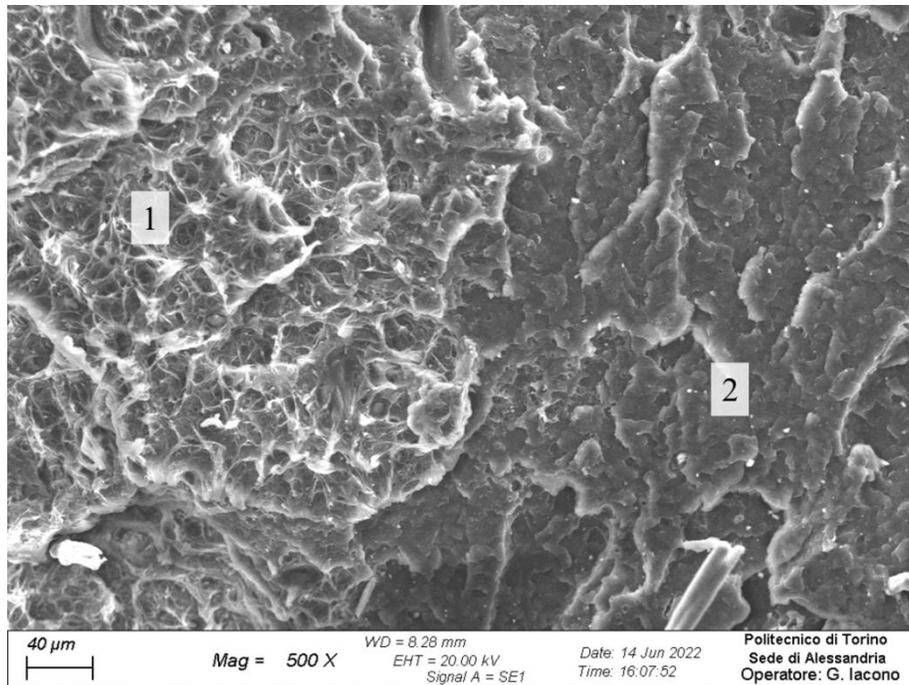
Come ultima analisi della caratterizzazione dei blend prodotti tramite estrusore Termofisher è stato scelto di effettuare un'analisi al SEM delle superfici di frattura ottenute tramite prove meccaniche e per rottura fragile in azoto. L'analisi è stata effettuata tramite elettroni secondari (SE) e elettroni retrodiffusi (BSE). Per valutare la natura chimica delle specie presenti, inoltre, su alcuni campioni è stata condotta un'analisi EDS

90-10



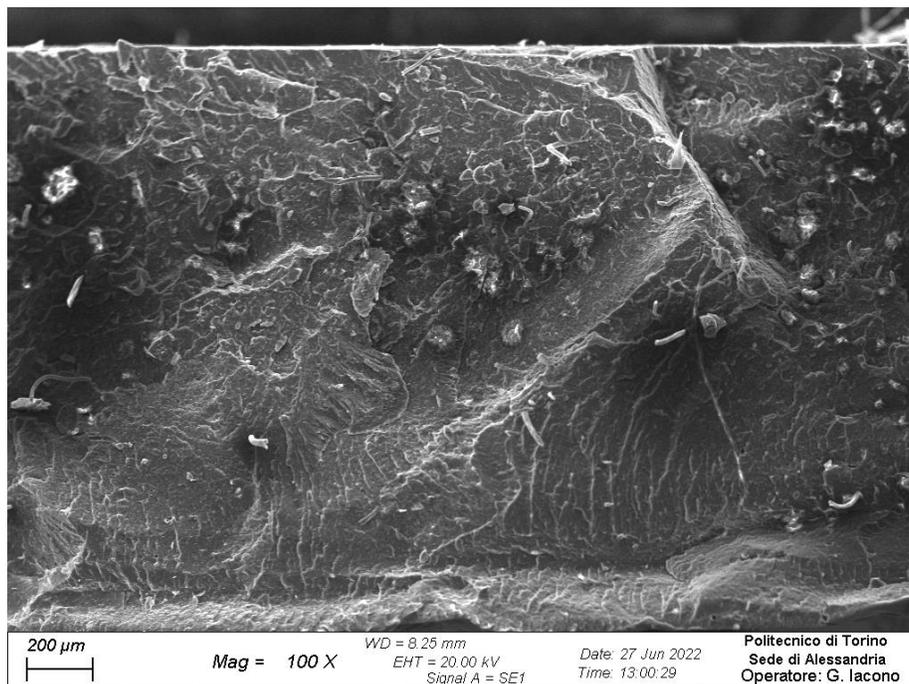
**Figura 3.47:** Immagine SEM (SE) della superficie di frattura (prove meccaniche).

Dall'immagine riportata si nota come siano presenti all'interno del provino delle fibre infuse di lunghezza variabile, appartenenti a quelle classi di polimeri altofondenti (rispetto alle temperature di processo,  $T \approx 180^\circ\text{C}$ ) individuate durante la caratterizzazione. Si può inoltre notare come vi sia un'importante differenza tra le dimensioni teoriche del provino e quelle reali: nella parte alta della Figura 3.47 si vede chiaramente come la larghezza della parte centrale del provino sia minore di quella agli estremi. Analizzando la superficie, inoltre, è possibile distinguere una zona interessata da una frattura di tipo fragile da una di tipo duttile. La distinzione è ancora più evidente nella figura 3.48:



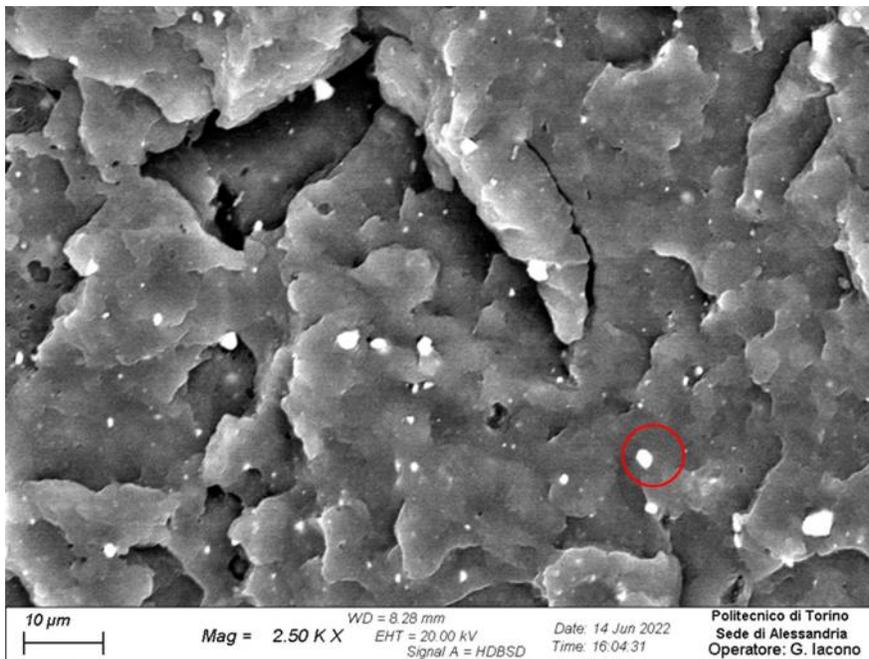
**Figura 3.48:** Frattura duttile (“1”) e fragile (“2”) di un provino 90-10 rotto durante le prove meccaniche.

Le due zone indicate con i numeri “1” e “2” nella figura sono rispettivamente le superfici di frattura duttile e fragile del provino con formulazione 90-10 rotto durante le prove di trazione al dinamometro. Dal momento che si tratta della superficie di frattura di una prova meccanica appare lecita la presenza di una sezione del provino con le caratteristiche estetiche tipiche di una frattura duttile. Di seguito viene riportata la superficie di un provino con la stessa formulazione con frattura interamente fragile in azoto.



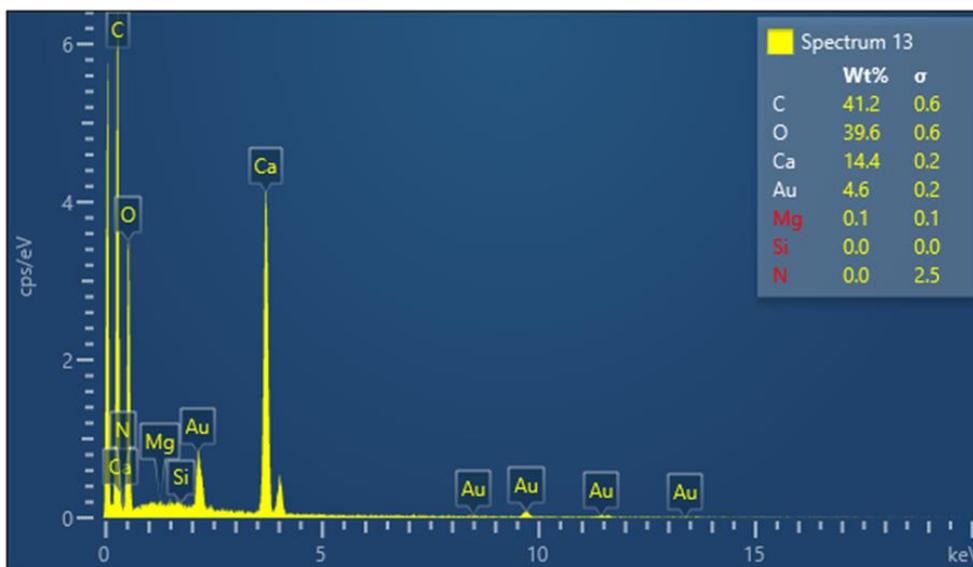
**Figura 3.49:** Rottura fragile (in N<sub>2</sub>) di un provino con composizione 90-10.

In Figura 3.49 si nota la completa assenza di porzioni di superficie interessate da una frattura di tipo duttile, come era lecito aspettarsi per i provini rotti in N<sub>2</sub>. Dalle varie immagini riportate, si può notare come siano visibili particelle di taglia micrometrica (in bianco rispetto alla matrice scura).



**Figura 3.50:** Immagine con elettroni retrodiffusi (BSE) delle particelle presenti.

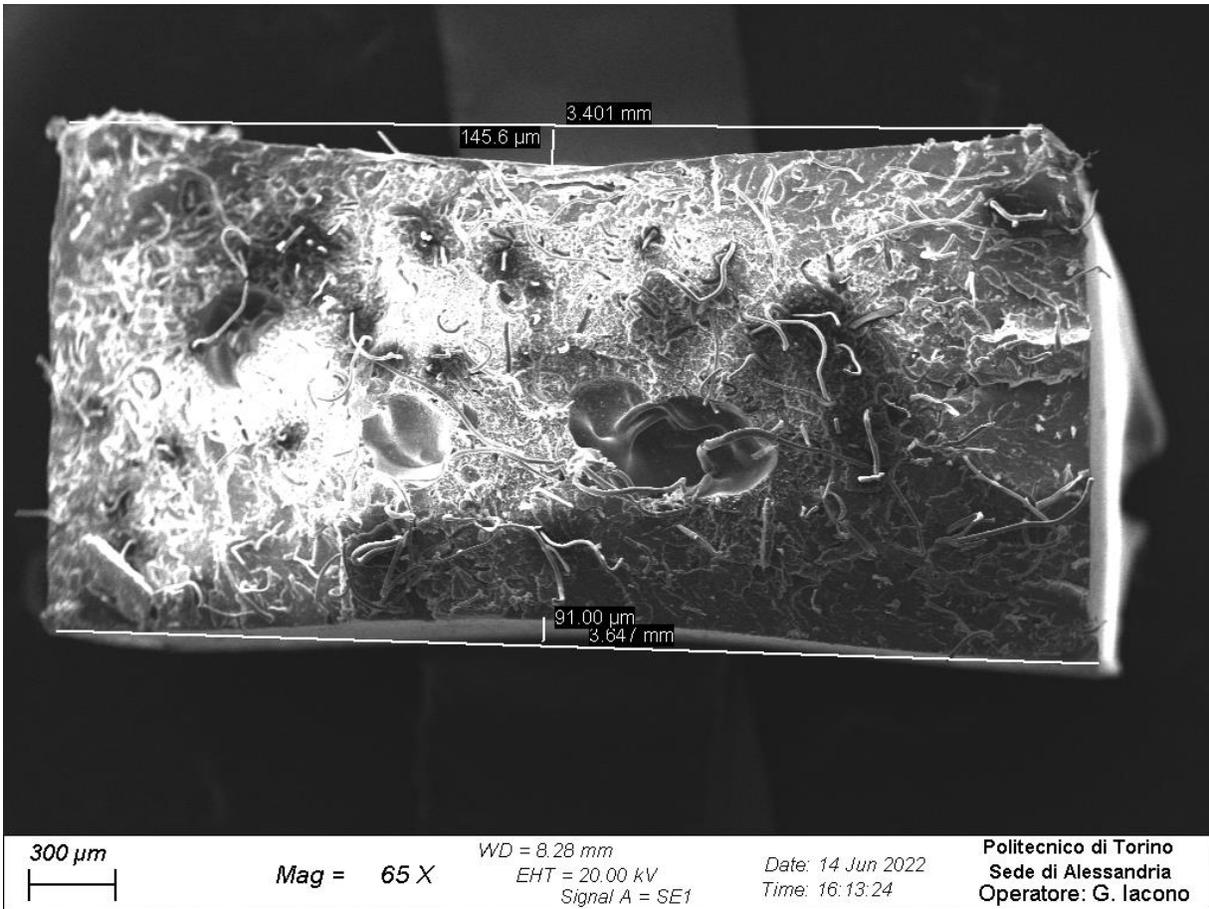
Nella Figura 3.50 si può notare in maniera distinta la presenza delle particelle citate in precedenza. L’immagine è stata acquisita tramite l’analisi degli elettroni retrodiffusi per massimizzare il contrasto. L’ipotesi è che si tratti di cariche riempitive di taglia micrometrica (e sub-micrometrica in alcuni casi) che non è stato possibile individuare tramite le precedenti analisi svolte in questo lavoro di tesi (IR e TGA), probabilmente per l’esiguo rapporto in peso. È stata quindi effettuata una analisi EDS per studiarne la composizione.



**Figura 3.51:** Analisi composizionale tramite EDS del punto cerchiato in figura 3.49.

Dall'analisi EDS i principali elementi riscontrati dal software risultano essere C, O, Ca e Au. I risultati ottenuti sono compatibili con la presenza di cariche in  $\text{CaCO}_3$ , come peraltro già evidenziato nell'articolo di Battagazzore et al. (45), usato come additivo deumidificante nelle mascherine per migliorare la respirabilità in presenza di umidità (proveniente sia dall'esterno della mascherina che dalla bocca). Le tracce di oro rilevate dall' EDS possono essere spiegate dal fatto che il campione, come descritto nel capitolo 2, è stato sottoposto a metallizzazione per una buona riuscita dell'analisi.

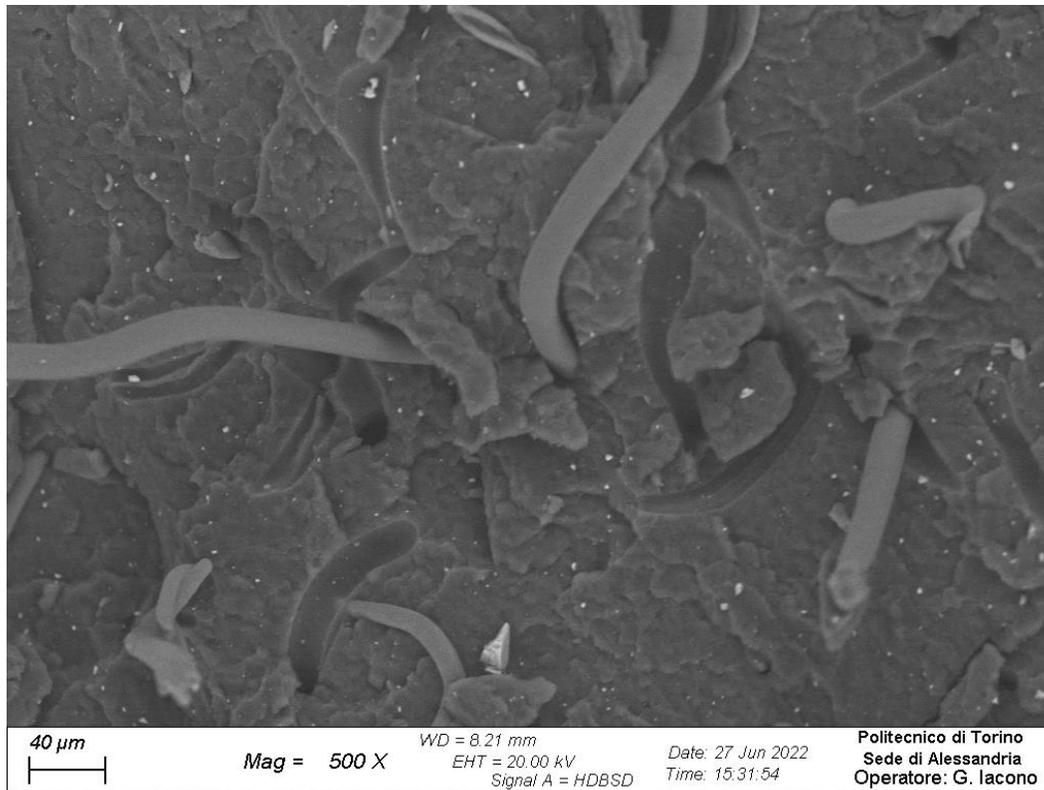
50-50



**Figura 3.52:** Immagine SEM (SE) di un provino di composizione 50-50.

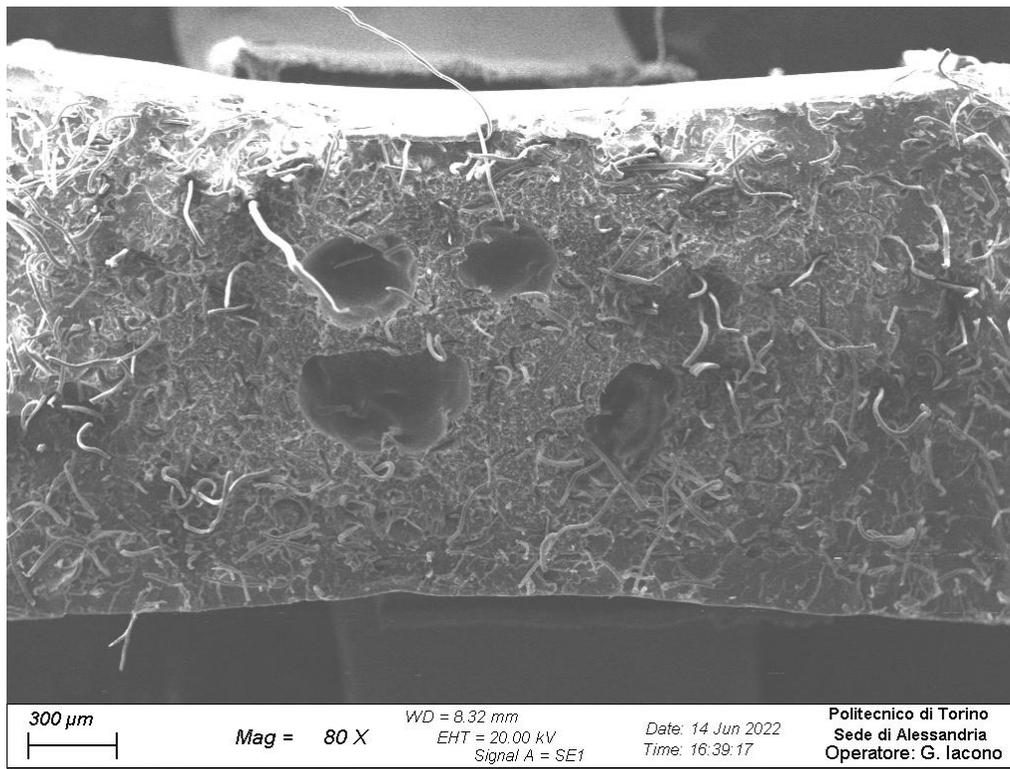
Dall'immagine in Figura 3.52 si può notare come, aumentando la % di mascherina FFP2 presente all'interno del blend, sia presente un numero sensibilmente maggiore di fibre infuse sulla superficie di frattura e quindi nel materiale. L'immagine riportata in Figura 3.52 è stata inoltre utilizzata per quantificare, seppur in modo non preciso, il ritiro del provino dovuto a una iniezione non perfetta in fase di stampaggio. Considerando che la norma prevede uno spessore di circa 2mm (il valore misurato tramite calibro prima delle prove meccaniche era circa 1,98mm) il ritiro è circa il 7%.

Inoltre, anche in questo caso è possibile notare la presenza di una frattura fragile (parte destra della Figura 3.52) e una duttile (parte sinistra), oltre alla presenza delle cariche (Figura 3.53) già analizzate in precedenza.



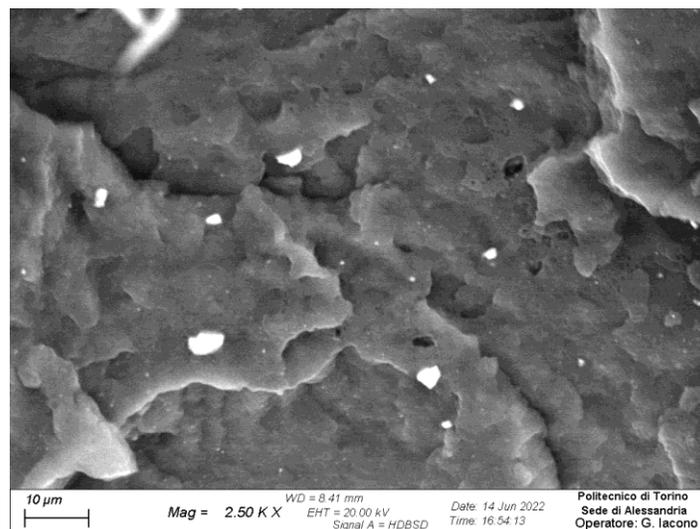
**Figura 3.53:** Immagine SEM (BSE) di un provino con composizione 50-50 (rottura in  $\text{N}_2$ ), ingrandimento 500X.

Oltre a quanto affermato in precedenza sul numero di fibre visibili sulla superficie, è possibile inoltre notare come l'adesione tra la matrice (costituita da PP e PE) e le fibre infuse non sia eccellente. A seguito della frattura infatti è avvenuto un "pull-out" delle fibre, ovvero la loro estrazione dalla matrice (i solchi sono ben visibili in Figura 3.52) causata da una adesione non sufficientemente forte.



**Figura 3.54:** Immagine SEM (SE) della superficie di frattura per prova meccanica di un provino 10-90.

Dalla Figura 3.54 è possibile verificare come anche in questo caso all'aumentare della % di FFP2 nel blend corrisponda sulla superficie di frattura un maggior numero di fibre infuse. In questo provino è inoltre ben visibile la presenza di vuoti nel tratto utile (diametro del foro maggiore  $d \approx 0,6\text{mm}$ ), in presenza dei quali è quindi avvenuta la rottura durante la prova meccanica. Anche in questo caso, a ingrandimenti maggiori sono ben visibili le cariche in  $\text{CaCO}_3$  (Figura 3.55).



**Figura 3.55:** Analisi in BSE della superficie di un provino 10-90, ingrandimento 2500X.

## 4. Conclusioni

Al termine di questo lavoro di tesi è possibile effettuare alcune considerazioni circa i risultati ottenuti dalla caratterizzazione dei materiali di partenza e successivamente dei blend preparati a partire da essi.

In primo luogo è stato necessario identificare con esattezza i materiali di partenza, soprattutto per quanto riguarda le mascherine FFP2. Tramite spettroscopia ATR è stata così evidenziata la presenza principalmente di PP e PE, con tracce di PET e cellulosa per altri strati filtranti, dati poi confermati dalle altre prove di caratterizzazione come la DSC.

Sono stati quindi prodotti dei blend con formulazioni aventi una percentuale crescente di mascherine FFP2, in modo da poter analizzarne l'effetto sulle proprietà reologiche e meccaniche. In un primo momento i blend sono stati realizzati su piccola scala tramite mini-estrusore e sono state effettuate delle analisi DSC per verificare la presenza dei materiali precedentemente identificati in relazione alla composizione.

Le analisi reologiche condotte sui 7 campioni (i 5 blend e i due materiali di partenza) hanno permesso di evidenziare come il comportamento dei blend dipendesse in modo significativo dalla quantità di materiale proveniente da mascherine FFP2 contenuto all'interno. In particolare, è stato notato un comportamento a bassi shear tipico dei polimeri contenenti cariche rinforzanti (rappresentate in questo caso dalle fibre rimaste infuse alle temperature di lavorazione). Questo effetto è stato confermato dai buoni valori di correlazione a seguito del fitting con l'equazione di Carreau modificata per polimeri contenenti cariche rinforzanti.

Lo step successivo quindi è stato lo scale-up della produzione dei blend, utilizzando l'estrusore Termofisher in grado di processare quantità maggiori di materiale. In questo modo è stato possibile analizzare la facilità di estrusione dei vari blend in un processo più simile alla realtà industriale. Le 3 composizioni scelte per lo scale-up sono state 90-10, 50-50 e 10-90 (con il primo numero a indicare la % di mascherine chirurgiche), individuate come le composizioni in grado di rispecchiare il materiale ottenuto da una raccolta separata dei due tipi di mascherine (con una possibile contaminazione del 10%) e una raccolta senza differenziazione. Durante l'estrusione, è stato possibile notare come nelle formulazioni contenenti il 50% e il 90% di FFP2 l'aumento di viscosità fosse utile al fine di mantenere un filo stabile in uscita dall'estrusore, garantendo così una maggiore continuità tra estrusione e taglio del filo per la produzione dei pellet. Tuttavia, l'eterogeneità dei granuli prodotti per macinazione di mascherine pressate è risultata essere un ostacolo alla necessità di fornire un'alimentazione del materiale alla bocca dell'estrusore costante, in quanto più volte si è riscontrata la formazione di tappi nel dosatore.

L'analisi reologica e termica (tramite DSC) dei blend prodotti tramite Termofisher non ha evidenziato differenze sensibili con quelli prodotti tramite mini-estrusore, dimostrando quindi come il processo possa essere portato su scala maggiore senza che l'eterogeneità (in termini di composizione) del materiale di partenza influenzi in modo negativo le proprietà del materiale prodotto.

Le prove meccaniche effettuate sui provini di materiale prodotto al Termofisher hanno evidenziato come l'aumento della percentuale di mascherine FFP2 non abbia un effetto particolarmente marcato sulle proprietà meccaniche dei blend, risultate in tutti i casi comparabili tra loro. Inoltre, nonostante la presenza di problemi relativi al riempimento dello stampo da parte del materiale durante lo stampaggio a iniezione dei provini (notevole risucchio nella sezione del tratto utile e presenza di vuoti), le prove sono risultate tra loro comparabili e i provini hanno mostrato una buona uniformità di proprietà meccaniche.

Le analisi SEM hanno permesso di analizzare in modo più preciso le superfici di frattura, evidenziando come, con i parametri di processo utilizzati in questo lavoro di tesi, a un aumento di percentuale di FFP2 del blend corrisponde una maggiore presenza di fibre infuse nel materiale. Sono state inoltre individuate cariche micrometriche e sub-micrometriche di carbonato di calcio, che non erano state individuate negli step di caratterizzazione (IR e TGA) a causa della presenza in percentuali esigue.

Secondo i risultati ottenuti quindi, è possibile affermare che dal punto di vista delle proprietà dei materiali prodotti, l'introduzione di materiale proveniente da mascherine di tipo FFP2 (sebbene più eterogenee) in quello delle mascherine chirurgiche non ha portato a una diminuzione di proprietà meccaniche del prodotto finale, con una modifica invece sensibile di quelle reologiche. È possibile quindi ipotizzare di effettuare un riciclo combinato dei due rifiuti, tenendo a mente, nel caso di un passaggio a volumi di produzione industriali, la necessità di separazione degli strati filtranti dal supporto nasale e dagli elastici, entrambi costituiti in materiale non compatibile con le lavorazioni descritte in questo lavoro di tesi.

## 5. Bibliografia - Sitografia

(1) [Online]

<https://www.salute.gov.it/portale/nuovocoronavirus/dettaglioContenutiNuovoCoronavirus.jsp?area=nuovoCoronavirus&id=5338&lingua=italiano&menu=vuoto> .

(2) **Kutter, J.S., et al., et al.** Transmission Routes of respiratory Viruses among Humans. *Current Opinion in Virology*. 2018, Vol. 28, 142-151.

(3) **Cook, T. M.** "Personal protective Equipment during the Coronavirus Disease (COVID) 2019 Pandemic - a Narrative Review". *Anaesthesia*. 2020, Vol. 10.

(4) **Workman, A. D., et al., et al.** "Endonasal Instrumentation and Aerosolization Risk in the Era of COVID-19: Simulation, Literature Review and Proposed Mitigation Strategies". *International Forum of Allergy & Rhinology*. 2020, Vol. 10.

(5) **Armentano, I., et al., et al.** Polymer Materials for Respiratory Protection: Processing, End Use and Testing Methods. *Applied Polymer Materials*. 2021, Vol. 3, p. 531-548.

(6) **Tcharkhtchi, A, et al., et al.** An Overview of Filtration efficiency through the masks: Mechanisms of the Aerosol Penetration. *Bioactive Materials*. 2021, Vol. 6, p. 106-122.

(7) **Davies, C. N.** Air Filtration . *Academic Press*. 1973.

(8) [Online] <https://www.sanitainformazione.it/bollettino-del-ministero/guida-pratica-alluso-delle-mascherine-quali-indossare-come-conservarle-ogni-quanto-cambiarle-e-come-lavarle/>.

(9) **Lim, Hosun.** A review of Spun Bond Process. *Journal of Textile and Apparel, Technology and Management*. 2010, Vol. 6.

(10) **Wehmann, M. e McCulloch, J. G.** Melt Blowing Technology . *Polymer Science and Technology*. 2014, Vol. 2.

(11) **Hagewood, J.** Technologies for the manufacture of syntethic polymer fibers. *Advances in Filament Yarn Spinning of Textiles and Polymers*. 2014.

(12) **santarsiero, A., et al., et al.** "Face masks. Technical, technological and hygienic-sanitary aspects related to the use of filtering mask in the community". *Annali di Igiene*. 2020, Vol. 32, p. 472-520.

(13) [Online] [https://en.wikipedia.org/wiki/FFP\\_standards](https://en.wikipedia.org/wiki/FFP_standards).

(14) [Online] 2020. [https://www.corriere.it/cronache/20\\_aprile\\_22/mascherine-ecco-quali-sono-vari-tipi-caratteristiche-4fc2a958-8417-11ea-ba93-4507318dbf14.shtml](https://www.corriere.it/cronache/20_aprile_22/mascherine-ecco-quali-sono-vari-tipi-caratteristiche-4fc2a958-8417-11ea-ba93-4507318dbf14.shtml).

(15) [Online] [https://www.corriere.it/economia/consumi/20\\_ottobre\\_16/covid-italia-abbiamo-abbassato-guardia-dimostra-questo-dato-34b22d92-0f99-11eb-8d21-ff516c396863.shtml](https://www.corriere.it/economia/consumi/20_ottobre_16/covid-italia-abbiamo-abbassato-guardia-dimostra-questo-dato-34b22d92-0f99-11eb-8d21-ff516c396863.shtml).

- (16) **Zhou, S. S., et al., et al.** "Assessment of a respiratory face mask for capturing air pollutants and pathogens including human influenza and rhinoviruses". *Journal of Thoracic Diseases*. 2018, 10, p. 2059-2069.
- (17) [Online] <https://www.itaprotect.com/prodotto/filter-mask-ffp2-antifog/?lang=en>.
- (18) **Battegazzore, D., Cravero, F. e Frache, A.** "Development of disposable filtering mask recycled materials: Impact of blending with recycled mixed polyolefin and their aging stability. *Resources, Conservation & Recycling*. 2022, 177.
- (19) [Online] <https://luce.lanazione.it/scienze-e-culture/mascherine-covid-ambiente/>.
- (20) [Online] <https://www.ilgiornale.it/news/politica/milioni-euro-mascherine-inutili-ecco-leredit-conte-2011675.html>.
- (21) Surgical Mask Market Analysis. *GrandViewResearch*. [Online] <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/surgical-masks-market>.
- (22) "Influenza durante la pandemia COVID-19". *Epicentro ISS*. [Online] <https://www.epicentro.iss.it/ben/2021/2/influenza-durante-pandemia-covid-19>.
- (23) **Arrigo, Rossella.** "*Il riciclo dei polimeri e delle materie plastiche*". [Lucidi] Torino : s.n.
- (24) "Economia Circolare: Definizione, importanza e vantaggi". *Europarlamento europeo*. [Online] <https://www.europarl.europa.eu/news/it/headlines/economy/20151201STO05603/economia-circolare-definizione-importanza-e-vantaggi>.
- (25) "Plastica: che tipo di riciclo?". [Online] <https://www.recyclind.it/ita/3370/plasticachetipodiriciclo/>.
- (26) "Il riciclo Meccanico". *Torino Scienza*. [Online] [http://archivio.torinoscienza.it/dossier/riciclo\\_meccanico\\_4359.html](http://archivio.torinoscienza.it/dossier/riciclo_meccanico_4359.html).
- (27) "Cos'è CONAI". [Online] <https://www.conai.org>.
- (28) **Spalla, Marco.** "*Sviluppo di formulazioni polimeriche per il settore auto basate su plastiche riciclate dalla filiera urbana dei rifiuti*". Ingegneria meccanica, aerospaziale, dell'autoveicolo e della produzione, Politecnico di Torino. Torino : s.n., 2018. Tesi di laurea magistrale.
- (29) "Il Consorzio". *Corepla*. [Online] <https://www.corepla.it/il-consorzio>.
- (30) **(IPRR), Istituto per la Promozione delle Plastiche da Riciclo.** "*Materie plastiche riciclate in Italia - analisi quantitativa anno 2020*". 2020.
- (31) "Polipropilene". *Wikipedia*. [Online] <https://it.wikipedia.org/wiki/Polipropilene>.
- (32) "Recycling Polypropylene". *Palmetto Industries*. [Online] <https://www.palmetto-industries.com/recycling-polypropylene/>.
- (33) "How to read plastic recycling symbols". *Roadrunner - Smarter Recycling*. [Online] <https://www.roadrunnerwm.com/blog/how-to-read-plastic-recycling-symbols>.
- (34) [Online] <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/567-7600#/567->

- (35) **Bernagozzi, Giulia.** *Sviluppo di formulazioni a base polipropilene contenenti cariche inorganiche per stampa 3D: studio del comportamento reologico e delle proprietà meccaniche.* Dipartimento di Ingegneria Chimica e dei Materiali . Torino : s.n., 2021. Tesi Magistrale.
- (36) **Fang, J., et al., et al.** "Needleless melt-electrospinning of polypropylene nanofibres". *Journal of Nanomaterials.* 2012, p. 1-9.
- (37) **Herrera-Gomez, A. e Velázquez-Cruz, G., Martín-Polo, M. O.** "Analysis of the water bound to a polymer matrix by infrared spectroscopy". *Journal of Applied Physics.* 2001, Vol. 89, 10.(
- (38) **D'Amelia, R. P., et al., et al.** Quantitative Analysis of Copolymers and Blends of Polyvinyl Acetate (PVAc) Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Elemental Analysis (EA). *World Journal of Chemical Education.* 2016, Vol. 4, 2, p. 25-31.
- (39) **Pereira, A., et al., et al.** "Processing and Characterization of PET Composites Reinforced With Geopolymer Concrete". *Materials Research .* 2017.
- (40) **Doncea, S. M., et al., et al.** "Spectral methods for historical paper analysis: composition and age approximation". *Instrumentation Science and Technology.* 2009, Vol. 38, p. 96-106.
- (41) "Temperatura di Fusione". *Mediapolymer.* [Online] <http://www.mediapolymer.com/temperatura-di-fusione/>.
- (42) **Blaine, Roger L.** *"Thermal Applications note: Polymer Heat of Fusion"*. New Castle DE (USA) : s.n.
- (43) "Cellulose - properties and applications". *Science Alpha.* [Online] <https://sciencealpha.com/it/cellulose-properties-production-and-application/>.
- (44) **Frache, Alberto.** *"Degradazione e Riciclo dei materiali polimerici"*. [Lucidi ] Torino : s.n.
- (45) **Battegazzore, D., Cravero, F. e Frache, A.** "It is possible to Mechanical recycle the Materials of the Disposal Filtering Masks?". *Polymers.* 2020.

# Ringraziamenti

Cercando di non rendere questa ultima parte più lunga della tesi stessa, giunto alla fine di questo percorso è doveroso da parte mia fare alcuni ringraziamenti.

In primo luogo, desidero ringraziare il professor Alberto Frache che, in veste di relatore, ha supportato il mio lavoro di tesi condividendo le sue conoscenze in modo attento e stimolante sia durante la fase sperimentale che durante la stesura di questa tesi.

Ringrazio il professor Daniele Battezzatore per le attenzioni e i consigli forniti durante il periodo passato nei laboratori, grazie ai quali ho potuto raggiungere gli obiettivi prefissati.

Un grosso grazie va a Fulvia, che mi ha supportato e sopportato durante il lavoro di tesi e che con pazienza e professionalità mi ha guidato nell'utilizzo dei vari strumenti insegnandomi a lavorare con metodo. Ringrazio inoltre tutti i dottorandi, gli assegnisti e i tecnici di laboratorio della sede di Alessandria del Politecnico di Torino: non c'è cosa migliore di trovare un ambiente sereno, felice e stimolante per un percorso del genere.

Il ringraziamento più importante va alla mia famiglia: ai miei genitori, per esserci stati sempre e comunque supportandomi senza mai dubitare delle mie capacità o farmi sentire alcun peso; ai miei fratelli, per essere da sempre fonte di esempio per la loro responsabilità e perseveranza e per volermi bene come solo due fratelli sanno fare; a Barbara e Marco, perché da tempo ormai siete parte di una famiglia che con il vostro ingresso è stata più completa in ogni aspetto; ad Ali, per aver riempito della gioia e della serenità tipiche dei bambini ogni mia pausa studio e alla piccola Elisa, che so che contribuirà a riempire le prossime.

Un sincero ringraziamento va a tutti i miei amici, senza i quali non sarei mai arrivato alla fine di questo lungo percorso, in particolare: ai miei amici di sempre, amici con la "A" maiuscola con i quali ho condiviso la parte più importante della mia vita, sin dal primo anno di liceo; agli "amici dei ceci", perché un semplice gruppo di ragazzini è diventato uno di quei gruppi di amici veri che spero di portare con me per tutta la vita; ai miei compagni di corso e ora colleghi, che hanno condiviso con me gioie, fatiche, appunti e pause caffè di un percorso universitario che grazie a voi è stato più leggero; alla Sanbe e a tutti gli animatori, allenatori e educatori che hanno condiviso questi anni con me, sin da bambini, perché se sono la persona che sono è anche grazie a voi; ai ragazzi di Mango's, perché nel corso di questi quattro anni sono passati da semplici colleghi ad amici veri, che mi hanno permesso di non sentire il peso del lavoro una singola sera e infine i ragazzi di Telemarket, perché mai avrei pensato di conoscere in modo così casuale degli amici come voi.

Infine, voglio ringraziare in modo speciale Annalisa. È difficile scrivere a parole tutto quello che vorrei dire, ma questo traguardo è almeno per metà anche tuo. Grazie per essere stata sempre al mio fianco, prendendoti il meglio e il peggio di me, e per essere sempre stata il mio "porto sicuro" in cui riprendermi e ritrovare sorriso e serenità. Non so cosa mi e ci riserverà il futuro, ma so che sarà più facile affrontarlo sapendo che ci sei. Grazie.