

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale

in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

Processi di modificazione di superficie di Ground Tyre Rubber



Relatore/i

firma del relatore (dei relatori)

prof. Roberta Bongiovanni

dott.ssa Alessandra Vitale

Candidato

firma del candidato

Luisa Gaiero

Settembre 2018

INDICE

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| ABSTRACT | 7 |
| 1. GENERALITÀ..... | 1 |
| 1.1 Il Pneumatico Fuori Uso..... | 1 |
| 1.1.1 Composizione..... | 2 |
| 1.1.2 Legislazione..... | 3 |
| 1.1.3 Gestione..... | 5 |
| 1.2 Recupero energetico..... | 8 |
| 1.2.1 Combustione..... | 8 |
| 1.2.2 Pirolisi | 9 |
| 1.3 Recupero di materia: il granulato da Pneumatico Fuori Uso (GTR)..... | 9 |
| 1.3.1 Pavimentazioni stradali | 9 |
| 1.3.2 Pavimentazioni sportive | 11 |
| 1.3.3 Malte cementizie | 14 |
| 1.3.4 Miscele Polimeriche | 14 |
| 1.3.5 Altre applicazioni | 15 |
| 1.4 Processi di modificazione del granulato..... | 16 |
| 1.4.1 Trattamenti fisici e chimici..... | 16 |
| 1.4.2 Rigenerazione o Devulcanizzazione..... | 18 |
| 2. Parte sperimentale | 21 |
| 2.1 Materiali | 21 |
| 2.1.1 Granuli da intaso prestazionale | 21 |
| 2.1.2 Lattice per i coating..... | 22 |
| 2.1.3 Materiali per la funzionalizzazione | 23 |
| 2.1.4 Materiali per le malte di cemento..... | 24 |
| 2.2 Metodi | 25 |
| 2.2.1 Processi..... | 25 |
| 2.2.2 Caratterizzazione | 32 |
| 3. RISULTATI E DISCUSSIONE..... | 37 |
| 3.1 Modificazione con plasma ad aria..... | 37 |
| 3.1.1 Modificazione della bagnabilità della superficie..... | 37 |
| 3.1.2 Rigonfiamento in solvente..... | 42 |
| 3.1.3 Analisi della composizione superficiale con spettroscopia ATR-FTIR | 43 |
| 3.2 Modificazione di GTR con plasma ad ossigeno..... | 48 |
| 3.2.1 Modificazione della bagnabilità | 48 |

| | | |
|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2.2 | Analisi della composizione superficiale con spettroscopia ATR-FTIR | 50 |
| 3.2.3 | Confronto dei processi di trattamento con plasma ad ossigeno e plasma ad aria..... | 52 |
| 3.3 | Prove di rivestimento con lattice dei campioni di GTR trattati plasma..... | 53 |
| 3.3.1 | Analisi microscopica | 53 |
| 3.3.2 | Verifiche dell'adesione del coating sul GTR | 58 |
| 3.4 | Trattamenti di modificazione con silani..... | 60 |
| 3.5 | Analisi dei cementi addizionati di GTR modificato con plasma o con silani | 64 |
| 3.5.1 | Setacciatura dei materiali inerti | 64 |
| 3.5.2 | Sostituzione dell'inerte tradizionale con GTR | 66 |
| 3.5.3 | Preparazione dei provini..... | 67 |
| 3.5.4 | Prove di Flessione e Compressione..... | 67 |
| CONCLUSIONI..... | | 73 |
| RINGRAZIAMENTI | | 77 |
| BIBLIOGRAFIA..... | | 79 |
| INDICE DELLE TABELLE E FIGURE | | 83 |

ABSTRACT

Il rapporto uomo-natura e l'impatto che lo sviluppo industriale ha sull'ambiente è uno dei problemi moderni più sentiti. Per salvaguardare il nostro pianeta le autorità governative e di regolazione dei mercati stanno incoraggiando e stimolando il riutilizzo, il riciclo e la valorizzazione dei rifiuti, riducendo così il consumo di materie prime, l'utilizzo di energia e l'emissione di inquinanti. Secondo le stime il settore dell'automotive produce ogni anno 1,5 miliardi di pneumatici che una volta rimossi dal loro impiego dovranno essere smaltiti; per ridurre al minimo l'impatto ambientale generato dallo smaltimento in discarica, si stanno studiando nuovi processi di modificazione e riutilizzo dello pneumatico. La tesi è focalizzata sul recupero degli pneumatici fuori uso (PFU) e sul loro reimpiego sotto forma di granulato, che si ottiene a valle di particolari processi di frantumazione dello pneumatico, dopo la separazione della gomma dagli altri materiali. Dal GTR (Ground Tyre Rubber, GTR) è possibile ottenere un recupero di tipo energetico attraverso processi di combustione, ma è anche possibile un vero e proprio riutilizzo del materiale. Diverse applicazioni del GTR sono già state studiate: può essere utilizzato come materiale inerte per la costruzione di pavimentazioni stradali, nelle malte di cemento, nelle pavimentazioni sportive o nuovamente all'interno di miscele polimeriche. Il GTR inoltre può essere utilizzato così com'è dopo la frantumazione, oppure può essere sottoposto a trattamenti secondari, che hanno l'obiettivo di migliorarne le proprietà chimiche e meccaniche.

Nel presente studio si va ad approfondire l'efficacia di trattamenti superficiali al plasma che hanno lo scopo di migliorare le forze di adesione tra il granulo di GTR e un coating di lattice di gomma. Il plasma di un gas contenente ossigeno è infatti in grado di ossidare la superficie aumentandone la bagnabilità e dunque la compatibilità con il materiale utilizzato per il rivestimento. Ad oggi il GTR rivestito con un additivo poliuretano pigmentato è utilizzato come materiale da intaso prestazionale nei campi da calcio in erba sintetica; il poliuretano è in grado di proteggere i granuli di gomma, migliorando e conservando le proprietà meccaniche. Lo sviluppo di una tecnica che permetta di utilizzare lattice in sostituzione al poliuretano, senza compromettere tali proprietà, permetterebbe un notevole abbassamento dei costi di produzione. L'attività di ricerca è stata focalizzata sull'individuazione delle condizioni operative migliori per i trattamenti al plasma, sull'analisi delle superfici modificate attraverso misure di angolo di contatto, analisi di spettroscopia infrarossa in riflessione e diverse tipologie di test di adesione tra substrato e coating.

L'efficacia di tali trattamenti è stata testata anche per una seconda applicazione, ovvero per l'utilizzo dei granuli di GTR nelle malte di cemento come materiale inerte, in parziale sostituzione alla sabbia. I trattamenti eseguiti e testati sono di due tipologie differenti: ossidazione superficiale con i trattamenti al plasma descritti in precedenza e funzionalizzazione dei granuli di GTR, con l'utilizzo di alcossisilani. Come per i trattamenti plasma anche la silanizzazione dei granuli è studiata al variare dei parametri operativi tramite analisi di spettroscopia infrarossa. Sono stati preparate diverse tipologie di provini in cemento la cui resistenza è stata testata con prove di flessione e compressione.

La campagna sperimentale ha mostrato risultati promettenti nel miglioramento dell'adesione tra il GTR trattato plasma e il lattice di gomma. Per quanto riguarda l'inserimento nelle malte cementizie i granuli di GTR sottoposti ai trattamenti sopracitati non hanno mostrato un comportamento migliore rispetto al GTR vergine, sia nei test di flessione che in quelli di compressione.

Il lavoro è suddiviso in quattro capitoli. Il primo capitolo è di tipo introduttivo e presenta il GTR, i suoi principali utilizzi e una breve introduzione alle tecnologie al plasma; all'interno del secondo capitolo viene illustrata tutta la parte sperimentale, i materiali utilizzati, i metodi di processo seguiti e le modalità di caratterizzazione delle prove. Nel terzo capitolo sono presentati e discussi i risultati ottenuti dalle prove sperimentali e nel quarto ed ultimo capitolo sono riassunti i principali obiettivi raggiunti.

1. GENERALITÀ

1.1 Il Pneumatico Fuori Uso

Il continuo aumento della domanda di veicoli degli ultimi decenni ha condotto il settore dell'automotive ad una crescita esponenziale, con conseguenti influenze positive sull'economia; questo incremento ha però avuto un effetto collaterale, cioè la generazione in grandi quantità di un rifiuto complesso e difficile da smaltire, ovvero lo pneumatico fuori uso (PFU). Il decreto ministeriale n. 82 all'articolo 2 dell'11 aprile 2011 definisce il PFU in tale maniera: “gli pneumatici, rimossi dal loro impiego a qualunque punto della loro vita, dei quali il detentore si disfi, abbia deciso o abbia l'obbligo di disfarsi e che non sono fatti oggetto di ricostruzione o di successivo riutilizzo”. Nella letteratura scientifica si parla di Ground Tyre Rubber (GTR) o di End-of-Life Tyre (ELT); secondo le stime ogni anno in tutto il mondo vengono prodotti 1,7 miliardi di pneumatici [1] con conseguente produzione in Europa di 3,4 milioni di tonnellate di GTR da smaltire [2]. In Figura 1 si osserva che il maggior produttore di pneumatici è la Germania, paese in cui hanno sede alcune tra le più importanti case automobilistiche europee.

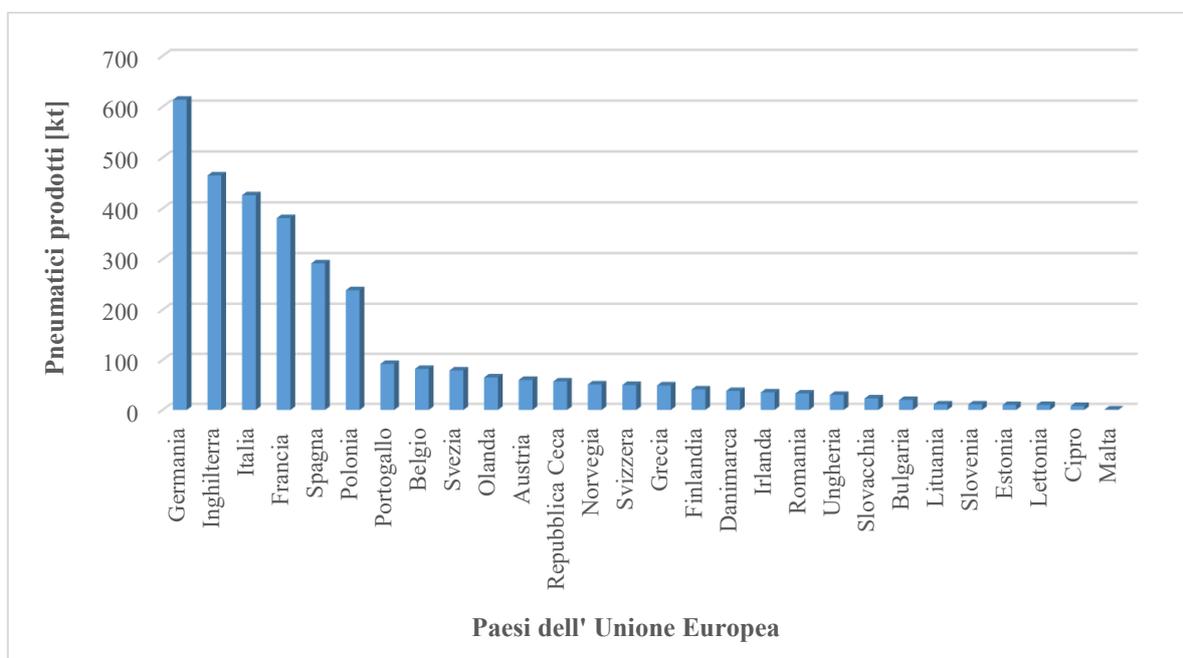


Figura 1 Quantità di pneumatici fuori uso generati in Europa nel 2010 [3]

1.1.1 Composizione

Gli pneumatici hanno una composizione complessa e variabile a seconda dell'utilizzo per cui sono stati costruiti, distinguendo in particolar modo pneumatici per autoveicoli e pneumatici per veicoli pesanti. Tutti gli pneumatici vengono prodotti a partire da una mescola, ovvero la miscela di elastomeri e vari agenti chimici che hanno lo scopo di conferire alla gomma le proprietà desiderate.

Gli elastomeri maggiormente utilizzati per la produzione di pneumatici sono la gomma naturale (NR), gomma stirene-butadiene (SBR), gomma butadiene (BR), gomme etilene-propilene-diene (EPDM); queste gomme vengono processate insieme a materiali di rinforzo, messe in forma e assemblate come mostrato in Figura 2.

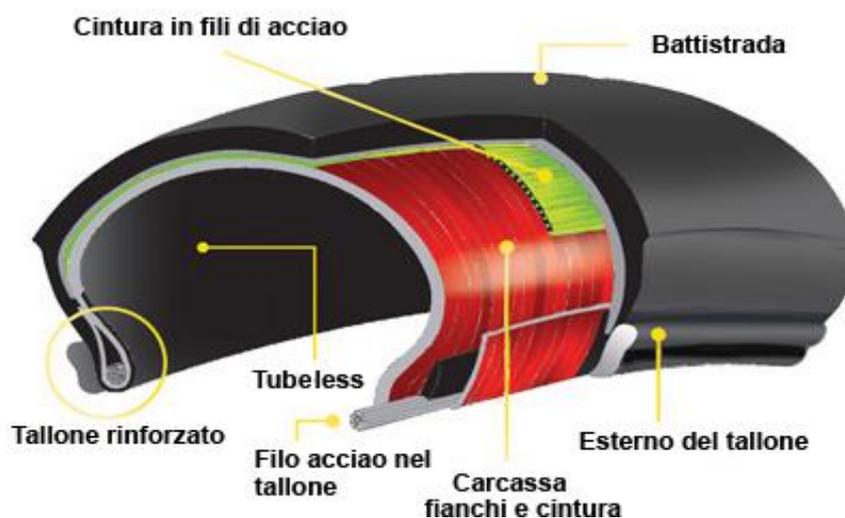


Figura 2 Struttura completa dello pneumatico (figura tratta da giornalemotori.com)

Per quanto riguarda gli elastomeri, ciò che caratterizza il processo di produzione dello pneumatico è la vulcanizzazione, un processo irreversibile che prevede l'aggiunta di zolfo o composti solforati che in fase di riscaldamento provocano la formazione di legami tioeteri (R-S-R), dunque di legami trasversali tra le catene polimeriche [4]; il processo è schematizzato in Figura 3. Questo processo permette di ottenere un composto elastico e resistente ed è il motivo per cui gli pneumatici sono insolubili, infusibili e non possono essere lavorati nuovamente come avviene per i materiali termoplastici. La presenza di additivi come antiossidanti e stabilizzanti fornisce un'ulteriore spiegazione alla difficoltà di smaltimento, in quanto rendono lo pneumatico resistente alla biodegradazione e ogni tipo di decomposizione naturale.

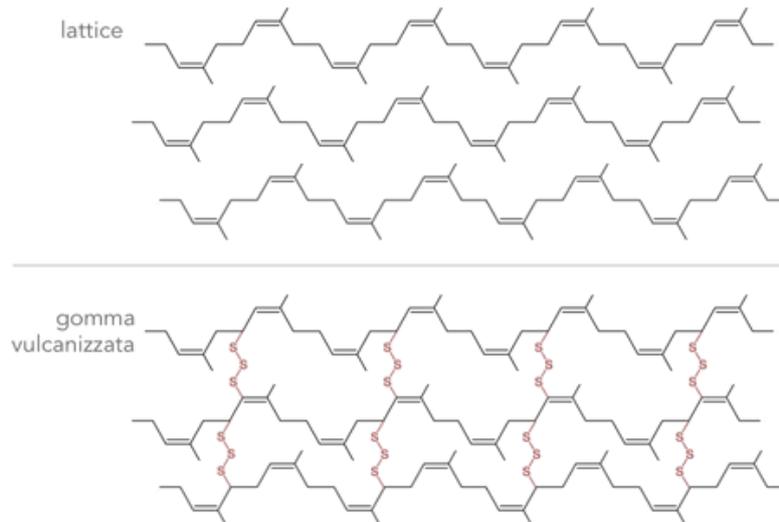


Figura 3 Catene polimeriche prima e dopo il processo di vulcanizzazione (figura tratta da la-plumeria.com)

In Tabella 1 viene illustrata la composizione tipicamente utilizzata per la produzione di pneumatici per autoveicoli e veicoli pesanti [5]:

Tabella 1 Composizione delle gomme in Europa (%wt)

| Materiali | Autoveicoli [% wt] | Veicoli pesanti [% wt] |
|------------------------------------|--------------------|------------------------|
| Gomme/elastomeri | 47 | 45 |
| CB (Carbon black) | 21,5 | 22 |
| Metalli | 16,5 | 25 |
| Tessuti | 5,5 | - |
| Ossido di zinco | 1 | 2 |
| Zolfo | 1 | 1 |
| Additivi | 7,5 | 5 |
| Materiali carboniosi totali | 74 | 67 |

Si nota che gli pneumatici per veicoli pesanti hanno una minor quantità di elastomeri compensata dalla maggior presenza di metalli, che permettono di ottenere una struttura più robusta che sia in grado di sostenere il maggiore peso.

1.1.2 Legislazione

Ci sono stati tre principali step legislativi che hanno permesso di migliorare la gestione del PFU. Nel 1999 è stata approvata una prima direttiva che proibiva di accatastare pneumatici interi in discarica a partire dal 2003. Una seconda direttiva è stata approvata nel 2000, imponendo la

1.1.3 Gestione

Quando si tratta di gestire un rifiuto esiste una gerarchia di trattamento che segue un ordine dettato dal livello di sostenibilità ambientale (art. 179 al comma 1 del D.lgs 152/2006). In Figura 5 è rappresentata la cosiddetta ‘Piramide della sostenibilità’, in cui sono rappresentate le diverse modalità di gestione dei rifiuti, partendo dallo smaltimento in discarica fino ad arrivare alla prevenzione[7].



Figura 5 Piramide della sostenibilità

Grazie all’impegno della comunità Europea e alle legislazioni sempre più stringenti, come si può vedere dalla Figura 6 l’utilizzo delle discariche per lo smaltimento sta scomparendo.

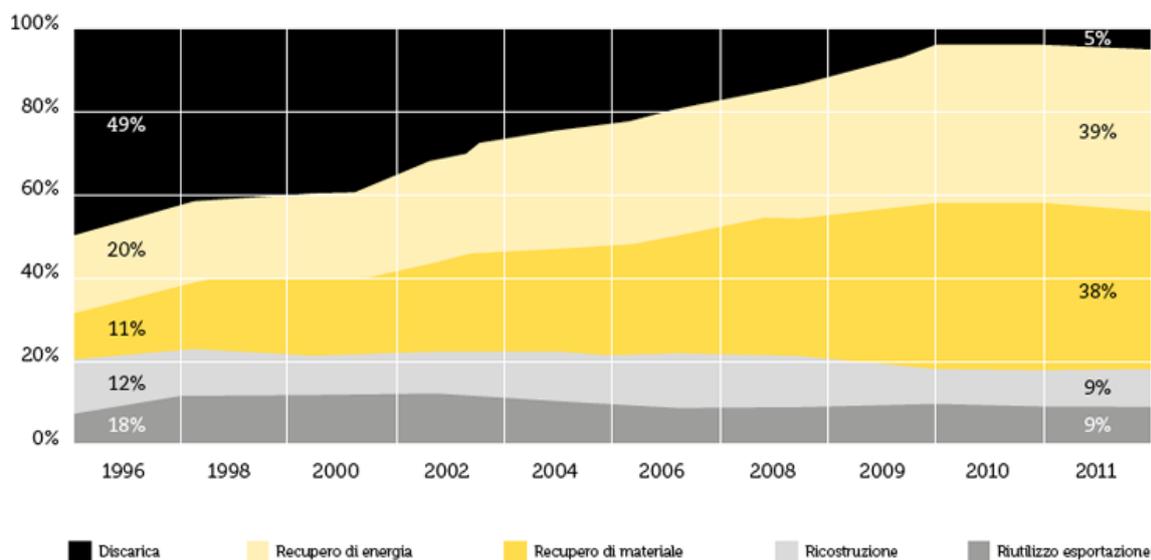


Figura 6 Collocazione del PFU nei diversi settori dal 1994 al 2012 (figura tratta da annual-sustainability-report-2013.pirelli.it)

Ad oggi si stima che la ripartizione del PFU nei diversi settori sia quella illustrata dalla Figura 7, dove lo spicchio maggiore è quello che rappresenta il recupero di materiale [8]. Il PFU che non finisce in discarica può essere dunque destinato a due differenti filiere: quella del riciclo, cioè del recupero di materia, da cui si ottengono gomma, acciaio e fibre tessili, oppure quella del recupero energetico in impianti ad hoc, principalmente cementifici. Il PFU è infatti caratterizzato da un potere calorifico pari a quello del carbone, ma con emissioni di inquinanti nettamente inferiori.

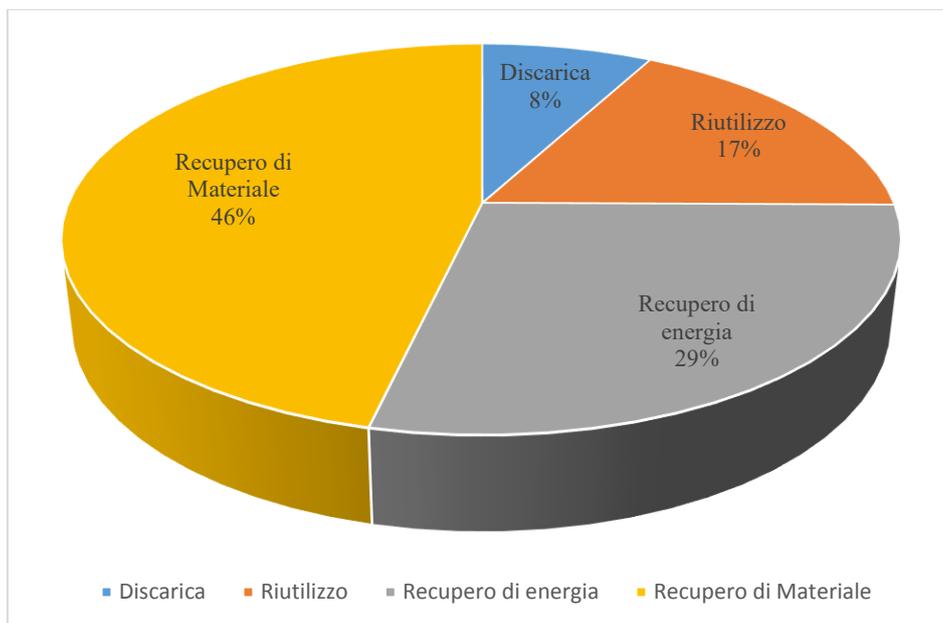


Figura 7 Ripartizione delle modalità di gestione del PFU nel 2015

Il PFU deve subire un processo che permetta la separazione dei diversi materiali, che prevede i seguenti passaggi [9]:

-Stoccaggio: dopo essere stati separati dalle auto gli pneumatici vengono raccolti, controllati e pesati prima di essere mandati nelle aziende che si occupano del successivo trattamento.

-Stallonatura: è il processo attraverso il quale viene rimosso l'anello in fili d'acciaio presente all'interno dello pneumatico, chiamato anche tallone.

-Prima frantumazione: il PFU, con l'utilizzo di macchinari dotati di lame, viene ridotto in frammenti grossolani compresi tra 5 e 40 cm, chiamati "ciabatte". Per il PFU destinato al

recupero energetico il processo termina in questo stadio, mentre per il riciclo continua con un'ulteriore frantumazione che consenta la separazione dei materiali.

-Seconda frantumazione: la ciabatta viene ridotta in parti più piccole fino ad arrivare, mediante processi fisici o meccanici, alla separazione di gomma, fibre tessili e acciaio. Da qui la gomma può essere ulteriormente trattata per ottenere un granulato ancora più fine.

-Recupero del materiale: quello che si ottiene è un materiale di varie tipologie e dimensioni a seconda del futuro utilizzo: Cippato di gomma (20-50 mm), Granulato di gomma (0,8-20 mm), Polverino di gomma (<0,8 mm), tessile, acciaio.

La gomma frantumata viene genericamente chiamata Ground Tyre Rubber (GTR) e i prodotti finali sono rappresentati in Figura 8 e Figura 9.



Figura 8 Polverino da PFU (figura tratta da ecoriciclo.com)



Figura 9 Granulato da PFU (figura tratta da ecoricicla.com)

I principali metodi di frantumazione [10][6] sono descritti in Tabella 2.

Tabella 2 Modalità di frantumazione del PFU

| Metodi di macinazione | Descrizione | Vantaggi | Svantaggi |
|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ambiente secco (granulo 0,3 mm, irregolare e superficie rugosa) | Ripetuta macinazione con frantumatore, macinatori, lame, granulometri e mulini rotanti. | Grande area superficiale e volume | La temperatura può salire fino a 130°C. Ossidazione sulla superficie del granulo. Necessita di raffreddamento per prevenire combustione. |
| Ambiente umido (granulo 100 µm , irregolare e superficie rugosa) | Sospensione di macinati di gomma triturrata con l'uso di mole. L'acqua raffredda i granuli e la mola. | Basso livello di degradazione dei granulati. Grande area superficiale e volume. | Necessita di passaggi di essiccazione e frantumazione degli pneumatici prima della macinazione. |
| Water Jet (granulo irregolare e superficie rugosa) | Usato per pneumatici di grosse dimensioni (trattori e camion). Getto d'acqua ad alta pressione e ad alta velocità usato per tagliare la gomma. | Sicuro per l'ambiente, risparmio energetico, basso livello di umore e nessun inquinante. | Necessita di alta pressione e di personale specializzato. |
| Metodo Berstoff (granulo irregolare e superficie rugosa) | Combina un mulino rotante con una doppia vite da estrusione in una linea. | Piccola dimensione del grano, bassa umidità e grande area specifica. | Nessuno |
| Criogenico (granulo 75 µm, bordo affilato piatto/liscio) | La gomma è raffreddata con azoto liquido e frantumata utilizzando un mulino a impatto. | Nessuna ossidazione superficiale e granuli più puliti. | Alto costo dell'azoto liquido. Alta umidità dei granuli. |

1.2 Recupero energetico

1.2.1 Combustione

Il PFU può essere utilizzato come combustibile in alternativa ai tradizionali combustibili fossili. Particolarmente diffuso è l'utilizzo del PFU nei cementifici o negli impianti per la produzione di vapore o energia elettrica; infatti ha un potere calorifico dell'ordine di grandezza del carbone, con il vantaggio di una minore produzione di inquinanti rispetto ai combustibili solidi fossili.

Nonostante la posizione del recupero energetico nella piramide della sostenibilità non sia la migliore, è una pratica molto diffusa e consolidata, in particolare nei cementifici; in Italia esistono 5 impianti attivi per un totale di 60.000 ton di PFU impiegate. Parallelamente, per la produzione di energia elettrica, gli impianti italiani utilizzano più di 45.000 ton di PFU [11].

1.2.2 Pirolisi

Un'altra tipologia di recupero energetico è la pirolisi. È un processo di decomposizione termochimica di materiali organici, che ha dunque lo scopo di rompere le catene polimeriche in catene più semplici e viene effettuata con un processo che prevede il riscaldamento del materiale in condizioni anossiche (assenza di ossigeno). Con questa procedura dal PFU si riescono a produrre idrocarburi, residui carboniosi (carbon black) e acciaio. Questa pratica è ad oggi è poco diffusa e sviluppata a causa della sua complessità, soprattutto se confrontata con la semplice combustione [12].

1.3 Recupero di materia: il granulato da Pneumatico Fuori Uso (GTR)

Il recupero di materia è dal punto di vista ambientale ed economico più vantaggioso di quello energetico, perché permette di dare un nuovo valore e scopo al rifiuto, utilizzandolo in una diversa applicazione.

1.3.1 Pavimentazioni stradali

L'Italia dispone di una rete di infrastrutture che comprende una rete di 837493 km di strade e 6757 km di autostrade per un totale di 844250 km di pavimentazioni stradali realizzate in asfalto [13].

I conglomerati bituminosi per la produzione di pavimentazioni stradali sono miscele che contengono al loro interno aggregati lapidei di varia dimensione, leganti bituminoso e filler minerali.

Il polverino da PFU può essere aggiunto all'interno di questi conglomerati attraverso due tipi di tecnologie [14]:

- tecnologia WET: digestione parziale del GTR con produzione di un legante bituminoso con elevate caratteristiche di elasticità e duttilità (asphaltrubber);
- Tecnologia DRY: sostituzione di una parte della frazione fine degli aggregati con polverino da PFU, con realizzazione di uno scheletro litico più elastico;

È stato dimostrato che la gomma presente all'interno del bitume permette di ottenere una pavimentazione fonoassorbente che riesce a ridurre il rumore da traffico fino a 7 DB, più resistente alla formazione di crepe e buche e che dura fino a 3 volte di più di un asfalto convenzionale [15]. Anche dal punto di vista della sicurezza si ha un miglioramento grazie all'ottimale aderenza e al drenaggio dell'acqua, con una drastica diminuzione dell'effetto splash and spray in caso di pioggia e miglioramento della visibilità. Un' altro evidente vantaggio è l'utilizzo di materie prime seconde (dal polverino di gomma al fresato del vecchio asfalto), che ha evitato l'emissione di 40 tonnellate di CO₂ e ridotto i consumi energetici di 70.000 kWh [16].

La diminuzione dei costi di produzione e l'aumento della durata del materiale sono aspetti molto importanti poiché l'Italia sta toccando il minimo storico nel consumo di asfalto determinato proprio dalla mancanza di fondi da investire nelle reti autostradali: nel corso dell'anno passato sono state impiegati nella manutenzione del manto stradale appena 22 milioni di tonnellate di conglomerato bituminoso, il 23,2% in meno rispetto al 2010, e la metà rispetto a 10 anni fa [17]. L'utilizzo di GTR all'interno dei conglomerati bituminosi permetterebbe dunque di diminuire i costi della manutenzione stradale, grazie alla diminuzione dei costi di produzione e alla maggior durata dell'asfalto.

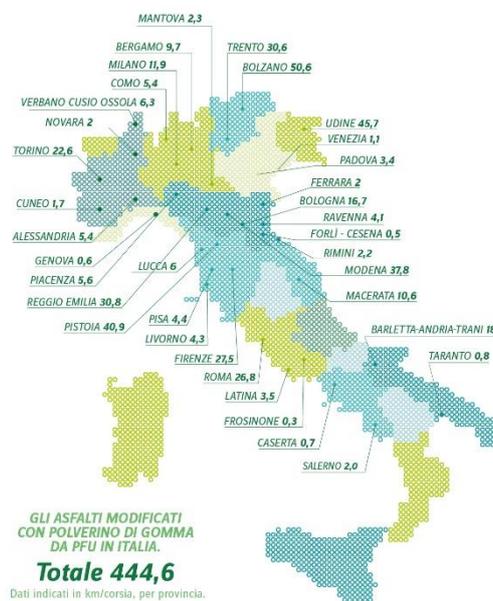


Figura 10 Distribuzione degli asfalti modificati con GTR in Italia (figura tratta da Ecopneus.it)

In Italia sono già stati realizzati circa 450 km/corridor di strade con asfalto modificato con gomma riciclata da PFU, soprattutto in Piemonte, Trentino-Alto Adige, Emilia-Romagna e Toscana

(Figura 10). L'utilizzo dei granuli di GTR in questo settore è molto promettente, ciò che più è limitante per ora è la mancanza di esperienza diretta da parte di imprese e amministrazioni, la mancanza di norme tecniche e alcune incertezze riguardanti gli aspetti tecnici e ambientali.

1.3.2 Pavimentazioni sportive

I granuli di GTR possono essere utilizzati come materiale di intaso per campi da calcio in erba sintetica e questa pratica si è diffusa a partire dagli anni '90. Sono state studiate diverse tipologie di strutture per i campi in erba sintetica: già nel 2004 è stata brevettata da Hugo De Vreis la tecnologia per la costruzione di campi in erba sintetica con materiale di intaso [18].

Nel testo del brevetto sono illustrate tutte le possibili configurazioni e i materiali utilizzabili per produrre il campo. La schematizzazione tipica di un campo da calcio in erba sintetica è riportato in Figura 11:

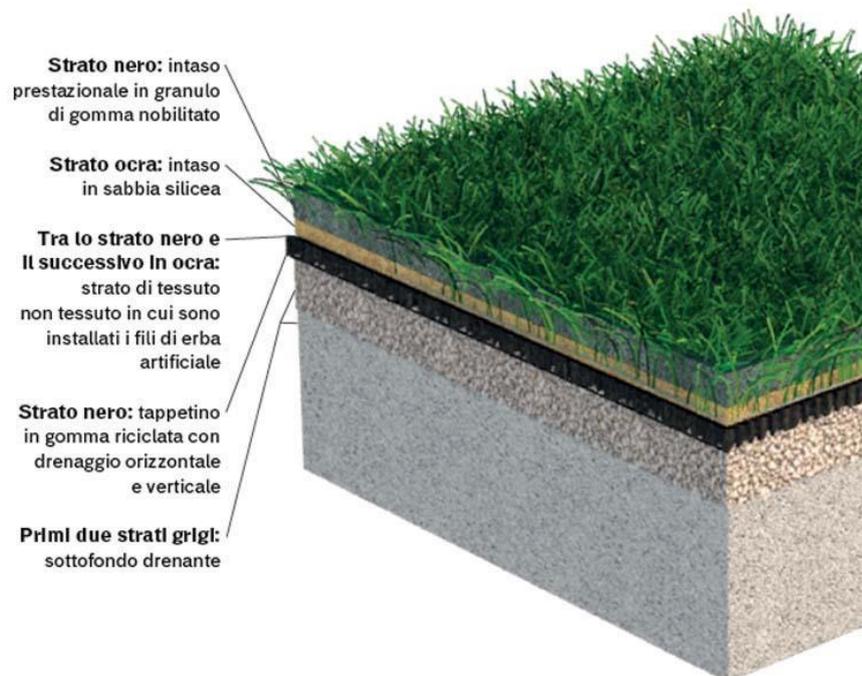


Figura 11 Schematizzazione della struttura dei campi in erba sintetica (figura tratta da lavoripubblici.net)

Negli anni successivi sono state sviluppate nuove configurazioni per rendere le pavimentazioni sempre più efficienti e simili a quelle naturali; nel 2016 Cheskin propose una nuova forma dell'intaso con una struttura multistrato in cui il materiale viene diviso per granulometria [19]. Il GTR può essere utilizzato come materiale per intaso prestazionale o come materiale di fondo su cui costruire il campo. Nell'intaso prestazionale i granuli di GTR vengono infilati tra i fili d'erba e hanno diverse funzioni tra cui assorbire gli shock, permettere un buon rotolamento e

rimbalzo del pallone e mantenere i fili d'erba in posizione eretta, prevenendone così il deterioramento. Per rispondere ai requisiti di omologazione [20] richiesti dalla LND (Lega Nazionale Dilettanti), le aziende italiane hanno sviluppato il processo di “nobilitazione” del GTR: il granulo nero viene rivestito di uno speciale additivo pigmentato che permette di creare sulla superficie una pellicola colorata molto resistente. L'additivo sopraccitato è di tipo poliuretano ed è in grado di “incapsulare” i granuli di GTR, permettendone inoltre la colorazione con tonalità verdi o marroni, che sono più conformi alle colorazioni dei terreni naturali. La richiesta della colorazione verde non è solo un fattore estetico: i colori più chiari dell'intaso riflettono i raggi solari e contribuiscono a ridurre il riscaldamento del campo nelle ore più calde, migliorando il comfort degli atleti. Il granulo di GTR sottoposto al processo di rivestimento con poliuretano prende il nome di “gomma nobilitata” (Figura 12).



Figura 12 Gomma 'nobilitata' per campi in erba sintetica (figura tratta da rubber-granules.com)

Ad oggi i materiali che si possono utilizzare come intaso prestazionale sono GRT nobilitato, granuli elastomerici termoplastici vergini, vegetali mix (miscelati ad elastomeri), vegetali rivestiti, totalmente vegetali e prodotti organici di sintesi; l'utilizzo di GTR risulta essere vantaggioso sia dal punto di vista ambientale che economico.

Esistono norme [21] che sulla base di test chimici e meccanici vanno a verificare che il granulo di GTR sia adatto all'utilizzo come materiale da intaso prestazionale, che richiedono specifiche proprietà, tra cui:

- distribuzione granulometrica compresa tra 0,5 e 2,5 mm e una curva granulometrica costante;
- superamento di test di resistenza all'invecchiamento accelerato termico e fotochimico;
- superamento di test specifici di resistenza all'abrasione meccanica;

- mantenimento delle caratteristiche di elasticità e resistenza iniziali alla fine di ogni test;

Per valutare la resistenza all'abrasione viene utilizzato in particolare un macchinario chiamato Lisport, progettato dalla Labosport e riportato in Figura 13: si tratta di un carrello con due piastre rotanti e due rulli a strappo che si muove avanti e indietro lungo un campione di prova del campo da calcio per replicare l'usura meccanica del tappeto sintetico e la compattazione dell'intaso osservato in pratica sulle superfici di gioco e causato dai tacchetti delle scarpe dei giocatori.



Figura 13 Macchinario per cicli 'Lisport' (figura tratta da polytex-usa.com)

L'utilizzo in campi da calcio in erba sintetica di materiale da intaso che derivi dal riciclo di GTR è stato più volte contestato in passato, per il sospetto che alcune sostanze considerate tossiche e contenute in componenti della gomma vulcanizzata (come gli Idrocarburi Policiclici Aromatici, IPA) potessero migrare dai granuli di gomma ai giocatori, attraverso contatto con la pelle, o per inalazione. Sono stati perciò introdotti dei test tossicologici sul granulo nero (da svolgere prima di effettuare il rivestimento in Poliuretano) al fine di garantire che non ci sia alcun effetto sulla salute dei giocatori e sull'ambiente; nello specifico viene effettuata una gas cromatografia con determinazione quantitativa di 16 idrocarburi policiclici aromatici (IPA) che devono rimanere al di sotto del limite stabilito [22].

L'utilizzo di GTR per la costruzione di campi da calcio in erba sintetica è una delle applicazioni più diffuse e ad oggi si stima che in Italia siano stati realizzati circa 15000 campi da calcio a 11 di cui 2000 sono in erba sintetica e un business di 120 milioni di euro all'anno [23].

1.3.3 Malte cementizie

Il calcestruzzo è un conglomerato artificiale costituito da una miscela di un legante, che è il cemento, acqua, inerti fini e grossi come sabbia o ghiaia ed altri eventuali additivi che possono variare a seconda dell'utilizzo e che ne influenzano le caratteristiche fisiche e chimiche. Dopo l'acqua, il calcestruzzo è il materiale più utilizzato al mondo, con una produzione globale nel 2016 di circa 4 miliardi di tonnellate [24]. Tra i molti sviluppi della ricerca sul cemento, una strategia è la sostituzione di una percentuale di inerti della malta cementizia con granuli di GTR con duplice vantaggio: diminuire la quantità di materie prime necessarie alla produzione del calcestruzzo e recuperare un materiale destinato allo smaltimento.

La presenza di gomma all'interno del calcestruzzo rende il materiale più leggero e duttile durante la frattura; la leggerezza permette di diminuire la massa totale delle strutture con un decremento delle forze inerziali che si sviluppano durante un terremoto, mentre la seconda è fondamentale nelle strutture iperstatiche dove è importante non solo una buona resistenza ma anche la capacità di dissipare plasticamente le sollecitazioni [25].

Tuttavia questo utilizzo presenta ancora dei forti limiti che riguardano principalmente la netta diminuzione della resistenza alla flessione e alla compressione del materiale, che ne impedisce per ora l'utilizzo in applicazioni strutturali [26].

1.3.4 Miscele Polimeriche

Il GTR può essere aggiunto all'interno di matrici polimeriche. I polimeri possono essere classificati come termoindurenti, termoplastici e gomme e il GTR può essere incorporato nelle miscele in percentuali del 10% in peso circa; nei termoindurenti viene addizionato con lo scopo di migliorarne la durezza, per i materiali termoplastici si cercano di ottenere degli elastomeri termoplastici, mentre nell'industria delle gomme viene utilizzato come materiale di riempimento, essendo poco costoso [27].

Il termine 'miscela polimerica' non è del tutto corretto quando si parla di questi materiali, infatti il GTR contiene carbon black che essendo incompatibile con la matrice polimerica esiste in essa come fase dispersa, dunque si tratta di un materiale composito. Questa incompatibilità genera un'interfaccia debole tra le fasi, che va ad influenzare fortemente le proprietà del polimero e si è osservato come anche la tecnica di frantumazione del PFU influisca su tali

proprietà. Sono state sviluppate due tecniche che hanno l'obiettivo di migliorare le proprietà dell'interfaccia GTR-matrice polimerica: la compatibilizzazione e la reticolazione.

La compatibilizzazione prevede l'utilizzo di una sostanza 'compatibilizzante' che funge da ponte tra il GTR e il polimero in modo da migliorare l'adesione tra le fasi riducendo la tensione interfacciale, disperdere finemente il polverino nella matrice polimerica e stabilizzare la struttura del materiale [28].

Si possono utilizzare dei compatibilizzanti non-reattivi o reattivi: i primi vengono aggiunti alla miscela di GTR e polimero, agiscono senza reazioni chimiche e hanno buona compatibilità con le due fasi; al contrario i secondi vengono aggiunti prima della miscelazione e permettono la formazione di legami chimici all'interfaccia.

La reticolazione prevede invece la formazione di legami chimici tra le catene polimeriche e la tecnica più utilizzata è la vulcanizzazione, ovvero la reticolazione con zolfo e additivi che fungono da attivatori e acceleratori, con la formazione di legami C-S_x-C tra le catene [29]. La reticolazione può essere effettuata con perossidi: questi decomponendosi sono in grado di estrarre idrogeni dalle catene polimeriche, formando macromolecole di radicali che possono combinarsi tra loro portando alla formazione di legami C-C [30].

Questo tipo di utilizzo del GTR è stato molto studiato e i campi di applicazione più promettenti sembrano essere quello degli elastomeri termoplastici, dove parte dell'elastomero viene sostituito dal GTR e l'utilizzo come filler nelle gomme, in particolare nella gomma naturale.

1.3.5 Altre applicazioni

Esistono studi in molti altri campi per l'utilizzo di GTR tra cui:

- applicazioni antisismiche: produzione di un terreno formato dalla miscela di terra e granuli di gomma che sia in grado di smorzare le sollecitazioni riducendo i danni alle infrastrutture in caso di terremoti [31];
- pavimentazioni antitrauma: unito a leganti come il poliuretano per ottenere un materiale elastico, flessibile e resistente agli agenti atmosferici, utilizzato ad esempio nei parchi per bambini [32];
- isolanti acustici: il GTR devulcanizzato può essere utilizzato insieme al poliuretano per produrre schiume per l'abbattimento dell'inquinamento acustico [33];

1.4 Processi di modificazione del granulato

Il GTR può essere utilizzato così com'è dopo la frantumazione o può essere sottoposto a trattamenti secondari con l'obiettivo di migliorarne le proprietà chimiche e meccaniche.

Si possono effettuare trattamenti di tipo fisico e chimico che hanno lo scopo di polarizzare la superficie del granulo attraverso la formazione di gruppi polari perossidici, idroperossidici e ossidrilici e carbonilici. La presenza di questi gruppi può aiutare a migliorare la compatibilità e le interazioni del GTR con i materiali con cui andranno successivamente a contatto; in questa tesi, ad esempio, verranno esposti i risultati ottenuti con trattamenti superficiali effettuati con plasma ad aria su granuli che dopo la modificazione sono stati testati sia per la capacità di far aderire un coating, sia per il comportamento all'interno di malte di cemento.

Un altro tipo di modificazione del GTR è la devulcanizzazione o la rigenerazione: la prima, come suggerisce il termine, permette la rottura dei legami C-S_x-C formati in fase di produzione della gomma [34], mentre la seconda causa la rottura dei legami C-C all'interno delle catene polimeriche con una conseguente diminuzione del peso molecolare e aumento della plasticità del materiale.

1.4.1 Trattamenti fisici e chimici

Questi trattamenti permettono di funzionalizzare la superficie del granulo attraverso l'utilizzo di sostanze come il permanganato di potassio, acido solforico e perossido di idrogeno. È stato sperimentato l'utilizzo di permanganato di potassio che è in grado di rompere i legami C=C insaturi della gomma in favore della formazione di gruppi ossidrilici; trattamenti con acido solforico e acido nitrico hanno invece portato ad un miglioramento delle proprietà delle miscele polimeriche, dovuto probabilmente ad un miglioramento della bagnabilità tra granulo e matrice polimerica [6].

È inoltre possibile effettuare sulla superficie del GTR dei veri e propri innesti di monomeri come acrilamide, metacrilati e stirene [35]; vengono utilizzati solventi contenenti il monomero d'interesse e iniziatori radicalici o fotoiniziatori. Gli iniziatori radicalici più comunemente usati sono perossidi mentre come fotoiniziatori possono essere utilizzati elettroni ad alta energia, raggi X, UV o luce visibile. Nel presente studio verrà analizzata la funzionalizzazione di granuli con alcossisilani, in presenza di un catalizzatore acido.

Sono stati verificati sperimentalmente anche gli effetti di radiazioni ionizzanti in aria la cui energia può essere utilizzata per rompere le macromolecole con formazione di radicali che reagendo con l'ossigeno atmosferico formano sulla superficie gruppi carbonilici.

Nella tesi verranno eseguiti processi con plasma ad aria e a ossigeno che hanno lo scopo di ossidare la superficie del GTR.

Il plasma viene definito quarto stato della materia non essendo né un liquido, né un solido né un gas. Si tratta infatti di un gas ionizzato, a cui una buona parte degli elettroni sono stati strappati via; il plasma è perciò costituito da un insieme di elettroni e ioni la cui carica elettrica totale è nulla e si può quindi definire globalmente neutro (la cui carica elettrica totale è cioè nulla)[36].

Si può generare un plasma in diversi modi, uno dei più semplici è applicare un campo elettromagnetico sufficientemente intenso ad un gas. Il plasma può essere classificato sulla base delle condizioni operative con cui viene generato; si possono infatti fare delle distinzioni di tipologia di plasma in funzione di pressione del gas, del tipo di sorgente, della temperatura del gas di background, del grado di ionizzazione, dell'elettronegatività e di fattori geometrici. La legge di Paschen [37] è una relazione che permette di ricavare la tensione per cui si forma il plasma, detta di 'breakdown', in funzione del prodotto tra distanza degli elettrodi e pressione. Dalla relazione è possibile costruire delle curve (Figura 14) che presentano un minimo a valori diversi a seconda del gas presente. Ad esempio, occorrono circa 800 V se si vuole ionizzare Argon in un tubo lungo 1,5 m alla pressione di 10^{-2} mbar.

Se tra le piastre di un condensatore si introduce un gas, questo si comporterà come un isolante. All'aumentare della tensione applicata tra le piastre, ad un certo punto il gas tenderà a cambiare comportamento perdendo la sua capacità isolante e iniziando ad essere un conduttore di cariche elettriche. Questo fenomeno si chiama "breakdown" e segna l'inizio della formazione del plasma. Il plasma è poi in grado di generare anche energia luminosa e infatti si dice che la scarica passa dal regime di scarica oscura a quello di scarica a bagliore (glow). Durante il regime di "glow discharge" avvengono numerose collisioni tra le molecole del gas e grazie a queste si formano in gran numero specie instabili come ioni, radicali e specie eccitate. Queste specie molto reattive, se a contatto con un substrato, sono in grado di reagire e legarsi, andando a modificarne le proprietà superficiali: è proprio su questo principio che si basano i trattamenti al plasma effettuati sui granuli di GTR [38].

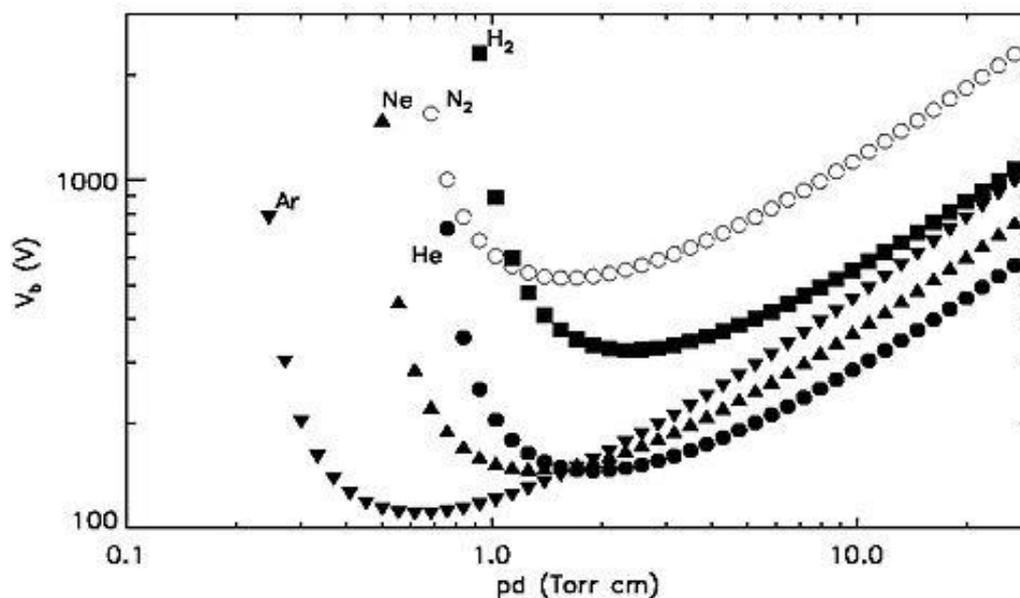


Figura 14 Curve di Paschen di alcuni gas (figura tratta da www.wikipedia.org)

Un vantaggio dei processi di modificazione chimico-fisica del GTR è che la loro efficacia può essere facilmente valutata con spettroscopia FT-IR in riflessione, che è in grado di analizzare solo la composizione chimica della superficie del campione. Queste metodologie sono però ancora in fase sperimentale e commercialmente non ancora disponibili.

1.4.2 Rigenerazione o Devulcanizzazione

Rigenerazione e devulcanizzazione sono le tecniche più consolidate e diffuse per la modificazione del GTR; dopo questi trattamenti la gomma può essere riprocessata e vulcanizzata quasi similmente ad un polimero vergine.

Un tempo rigenerazione e devulcanizzazione venivano fatte avvenire contemporaneamente, oggi invece si cerca di far avvenire la devulcanizzazione minimizzando il più possibile la rottura dei legami C-C; questo è possibile perché l'energia richiesta per la rottura del legame C-S è minore rispetto a quella richiesta per la scissione del legame C-C.

In Figura 15 sono rappresentati schematicamente i processi di devulcanizzazione e rigenerazione.

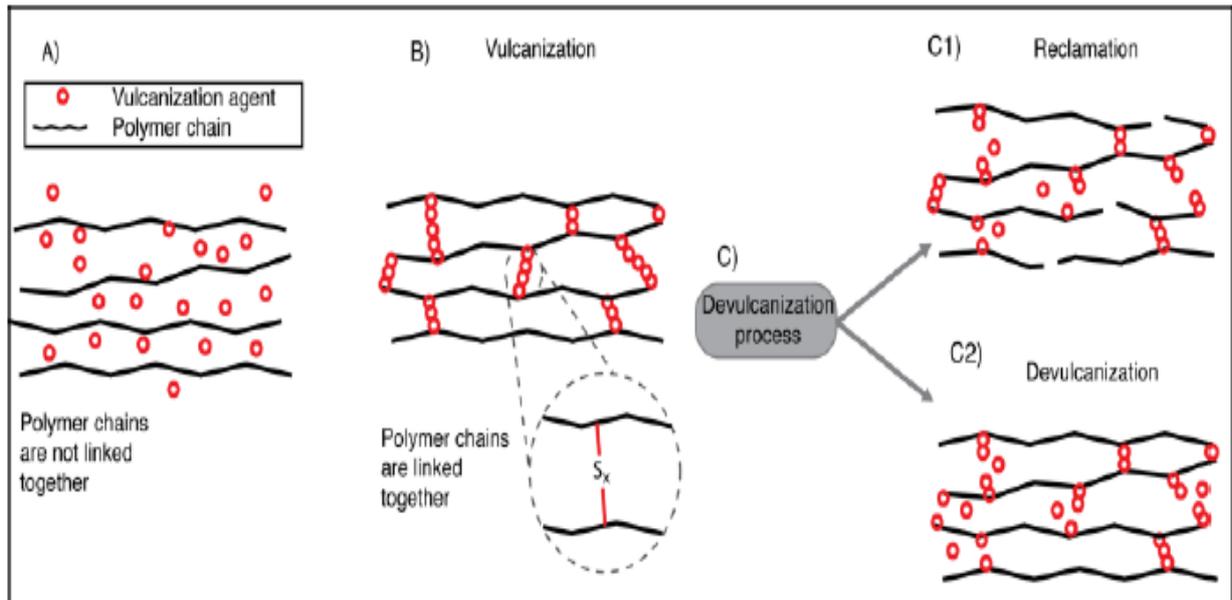


Figura 15 Schematizzazione dei processi di rigenerazione e devulcanizzazione (immagine tratta da hal.archives-ouvertes.fr)

Nella seguente tabella vengono raccolte le principali metodologie utilizzate per rigenerazione e devulcanizzazione, che possono essere processi di tipo fisico, chimico e microbico [6].

Tabella 3 Processi per la rigenerazione e devulcanizzazione del GTR

| Processi chimici | Processi fisici | Processi microbici |
|------------------|-----------------------|----------------------|
| Meccanico | Scavenger radicalici | Reazioni aerobiche |
| Termo-meccanico | Additivi Nucleofilici | Reazioni anaerobiche |
| Microonde | Catalizzatori | Batteri |
| Ultrasuoni | Sonde chimiche | Funghi |

È importante ricordare che anche questi trattamenti si possono definire superficiali in quanto la rottura dei legami interessa solo gli ultimi strati molecolari lasciando l'interno del granulo immutato. Diversamente dalle tecniche viste precedentemente la vulcanizzazione e la rigenerazione, essendo state studiate per lungo tempo, sono già diffuse e disponibili sul mercato e le gomme rigenerate o devulcanizzate sono molto utilizzate all'interno delle miscele polimeriche.

2. Parte sperimentale

In questa sezione sono analizzati i materiali utilizzati nella fase sperimentale, le metodologie di processo e le modalità di caratterizzazione delle prove eseguite.

2.1 Materiali

2.1.1 Granuli da intaso prestazionale

Il GTR utilizzato è stato fornito da ETRA (European Tyre Recycling Association), società che si occupa della gestione dei rifiuti e in particolare del ricollocamento e recupero del GTR. È stato utilizzato materiale conforme ai requisiti per l'impiego in campi da calcio in erba sintetica come materiale da intaso, con una granulometria maggiore di 0,5 mm e minore di 2,5 mm. La modalità di preparazione e frantumazione è sconosciuta, ma considerando la dimensione dei granuli, la morfologia irregolare e rugosa, e la parziale ossidazione della superficie osservata nelle prove sperimentali, si presume che siano stati prodotti per macinazione in ambiente secco. Per alcune prove, impossibili da eseguire sui granuli a causa della piccola dimensione e della loro irregolarità, sono state utilizzate delle lastre di GTR ottenute per compattazione in una pressa a caldo a 80°.

L'aspetto della lastra è visibile in Figura 16:

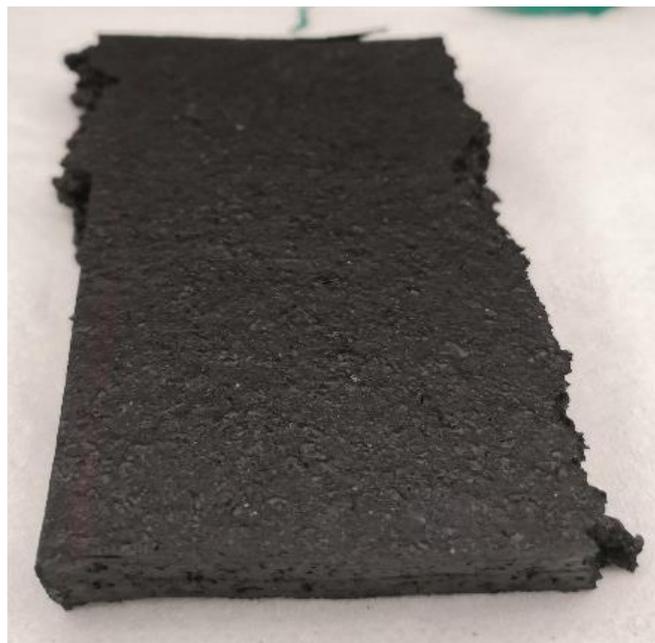


Figura 16 Lastra di granuli di GTR pressati

2.1.2 Lattice per i coating

Per il rivestimento sono stati utilizzati due differenti tipologie di lattice. Sono stati utilizzati lattici sintetici di copolimero stirene-butadiene (Figura 17), scelti per la buona resistenza alla luce e all'ossidazione, l'elasticità del materiale e per l'alto potere aderente.

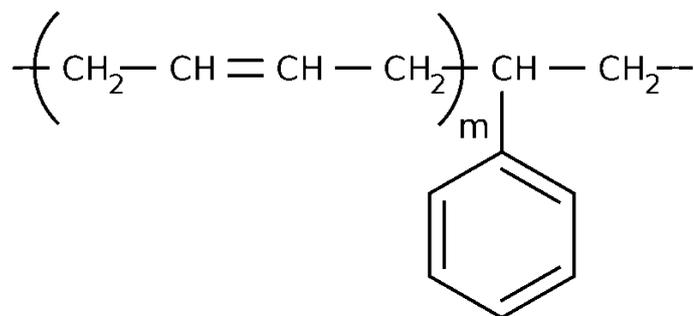


Figura 17 Struttura del copolimero stirene-butadiene

Sono state utilizzate due tipologie di lattice SBR, che si differenziano per il tipo di funzionalizzazione; la funzionalizzazione è un processo in cui vengono inseriti degli specifici gruppi funzionali sulle particelle del lattice, che possono servire a migliorare l'interazione e conseguentemente l'adesione tra il granulo di GTR e il coating.

Il primo tipo di lattice SBR utilizzato è l'XZ 94462.01, fornito dalla Styron (USA): è un lattice del copolimero Stirene-Butadiene funzionalizzato con gruppi carbossilici di cui sono riportate le proprietà in tabella 4:

Tabella 4 Proprietà del lattice SBR carbossilato

| | |
|------------------------------------------------|---------------------------|
| Solidi | 46% |
| pH | 8 |
| Tg (temperatura di transizione vetrosa) | -17 °C |
| Viscosità di Brookfield | Max 250 mPas (@ 2,50 rpm) |
| MFFT (Minimum Film Forming Temperature) | <5 °C |
| Densità | 1,01 g/ml |

Un altro lattice testato per i coating è il Pliocord LVP106S della Eliokem (USA). Questo è un lattice con unità vinil-piridiniche e le proprietà sono riportate in tabella 5.

Tabella 5 Proprietà del lattice SBR vinilpiridinico

| | |
|------------------------------------|-----------|
| Solidi | 41 % |
| 2-Vinil-piridina | 15% |
| pH | 10,6 |
| Tensione superficiale | 50,5 mN/m |
| Viscosità di Brookfield | 40 |
| Dimensione media particelle | 90 nm |
| Densità specifica | 0,98 |

Il vero e proprio materiale di rivestimento è stato preparato dall'azienda Rescom aggiungendo al lattice le seguenti sostanze:

- tensioattivi (bagnanti e antischiuma)
- talco
- agenti vulcanizzanti
- colorante bianco
- colorante verde

Gli additivi costituiscono complessivamente circa il 10% in peso della pasta utilizzata per i rivestimenti.

2.1.3 Materiali per la funzionalizzazione

Sono stati utilizzati i seguenti alcossisilani:

- 1) 3-aminopropil-tri-etossisilano (APTES) rappresentato in Figura 18:

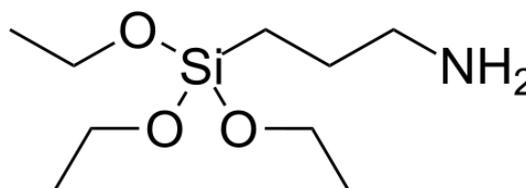


Figura 18 3-aminopropil-tri-etossisilano (APTES)

è un composto tri funzionale tipicamente utilizzato per processi di silanizzazione e funzionalizzazione superficiale, le cui proprietà vengono riportate nella seguente Tabella 6.

Tabella 6 Proprietà del 3-aminopropil-tri-etossisilano

| | |
|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Formula chimica | $C_9H_{23}NO_3Si$ |
| Massa molare | $221.37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| Densità | 0.946 g/mL |
| Temperatura di ebollizione | $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ ($-94 \text{ }^\circ\text{F}$; 203 K) |
| Temperatura di fusione | $217 \text{ }^\circ\text{C}$ ($423 \text{ }^\circ\text{F}$; 490 K) |
| Tossicità (indice MSD) | 3 |

2) Il tetraetossisilano (TEOS); questa molecola quadri funzionale ha una struttura tetraedrica costituita da quattro gruppi etilici legati allo ione SiO_4^{4-} , chiamato ortosilicato (Figura 19).

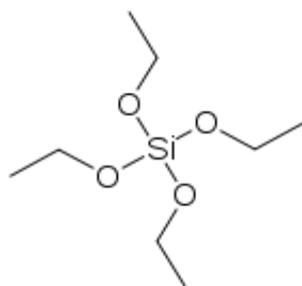


Figura 19 Ortosilicato tetraetile (TEOS)

Le proprietà del TEOS sono riportate in Tabella 7:

Tabella 7 Proprietà del TEOS

| | |
|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Formula chimica | $SiC_8H_{20}O_4$ |
| Massa molare | $208.33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| Densità | 0.94 g/mL |
| Temperatura di ebollizione | $-77 \text{ }^\circ\text{C}$ ($-94 \text{ }^\circ\text{F}$; 203 K) |
| Temperatura di fusione | $166-169 \text{ }^\circ\text{C}$ ($423 \text{ }^\circ\text{F}$; 490 K) |
| Punto di fiamma | $65 \text{ }^\circ\text{C}$ |

Per catalizzare la reazione di silanizzazione è stato utilizzato acido cloridrico.

2.1.4 Materiali per le malte di cemento

Per realizzare i provini in cemento sono stati miscelati sabbia, GTR e cemento. È stata utilizzata sabbia normalizzata CEN, un sacchetto da $1350 \pm 5 \text{ g}$ per ogni ciclo di prove; per ogni prova sono stati realizzati e testati tre provini. La distribuzione granulometrica della sabbia è nota, ma verrà comunque verificata in fase sperimentale; ulteriori informazioni

aggiuntive si possono trovare al capitolo 5 della norma UNI EN 196-1 [39]. I granuli di GTR utilizzati hanno una granulometria molto varia, compresa tra 0,1 e 4 mm.

Sono stati utilizzati cementi di due differenti tipologie:

-cemento Portland: Questo cemento è costituito da una miscela di clinker e gesso: allo scopo di migliorarne le specifiche proprietà fisiche, è possibile l'impiego sino al 5% di costituenti secondari aggiunti. Caratteristiche tipiche di questi cementi sono le elevatissime prestazioni meccaniche alle brevi stagionature, che li rendono particolarmente indicati per tutte le tipologie di prefabbricazione.

-cemento Solfoalluminoso: è un cemento caratterizzato da un rapido sviluppo delle resistenze iniziali e un progressivo incremento delle resistenze alle medie e lunghe scadenze, in grado di superare i valori dei cementi Portland più performanti.

2.2 Metodi

2.2.1 Processi

2.2.1.1 Trattamenti al plasma

Le prime prove di ossidazione superficiale sono state effettuate con plasma ad aria utilizzando il reattore March Plasmod (Tegal, USA), presentato in Figura 20.

Le specifiche del reattore sono riportate in tabella 8:

Tabella 8 Specifiche del reattore al plasma March Plasmod

| | |
|---------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Camera di reazione | Pyrex, L 15 cm x D 10.5 cm |
| Generatore RF | Frequenza di uscita: 13.56 MHz Potenza generata: 0-150 W |
| Pressione del gas | 0,06-750 torr |

Il Plasmod è fornito di un generatore RF interno. La potenza viene trasferita da un amplificatore di potenza direttamente accoppiato alla camera di reazione, attraverso una rete di impedenza. Un condensatore variabile fornisce un controllo per far corrispondere l'impedenza di uscita del generatore RF con il carico capacitivo della camera di reazione (Figura 21). Un allarme acustico suona ogni volta che la corrispondenza di impedenza non rientra nelle specifiche. Una pompa a vuoto connessa al macchinario permette di ottenere il grado di vuoto desiderato nella camera di reazione.

La strumentazione è costituita da un indicatore di potenza, un allarme di sintonizzazione e un indicatore della pressione in camera di reazione montato esternamente.

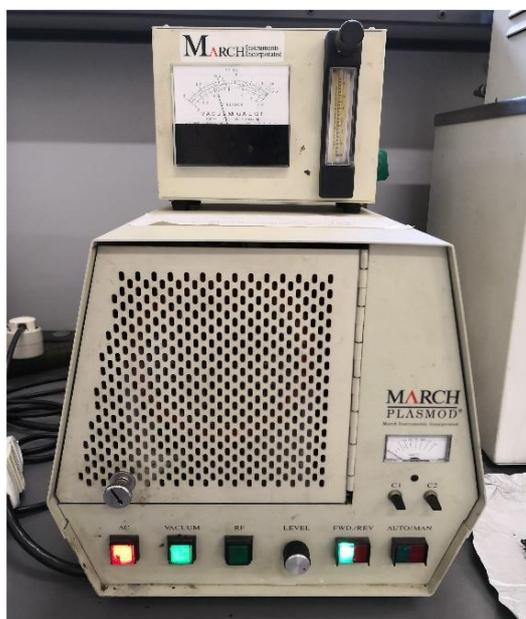


Figura 20 reattore March Plasmod

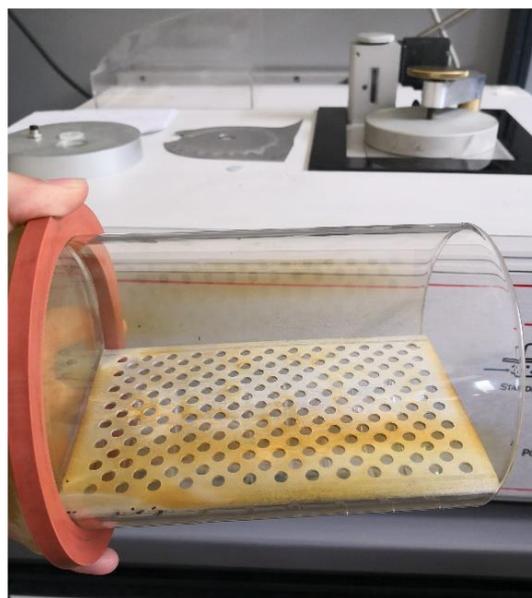


Figura 21 Camera di reazione in Pyrex con piatto forato in alluminio

Le variabili operative scelte per i trattamenti sul GTR sono:

- Tempo di residenza: 15 – 240 s
- Grado di vuoto: 0,375 – 0,450 torr
- Potenza operativa: 10-150 W

Una seconda campagna di prove è stata fatta con differente reattore al plasma con tecnologia Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD), in grado di lavorare in presenza di solo ossigeno e a potenze maggiori.

Le specifiche dell'apparecchiatura (presentata in Figura 22) sono riportate in tabella 9:

Tabella 9 Specifiche del reattore al plasma PECVD

| | |
|---------------------------|-----------------------------------------|
| Camera di reazione | AISI 316L, H (24 cm) x D (34 cm) |
| Generatore RF | Potenza generata: 0-1000 W |
| Pressione | 10^{-7} -750 torr |

L'apparecchiatura è dotata di una camera da vuoto circolare, un sistema di sollevamento pneumatico per l'apertura dall'alto e un sistema di vuoto dotato di una pompa turbomolecolare (Pfeiffer TPH 521) e una rotativa a doppio stadio (Pfeiffer DUO 5) poste in serie. Il sistema è

ad elettrodi interni, paralleli ed asimmetrici, e l'accoppiamento è di tipo capacitivo come per il reattore Plasmod. Il generatore RF PFG 1000 della HUTTINGER Elektronik è esterno; è in grado di fornire fino a 1000W di potenza ed è collegato all'elettrodo mediante un adattatore di impedenza automatico. Il reattore è collegato in linea con le bombole di Argon (inerte) e Ossigeno, in modo da poter regolare la composizione dei gas nella camera di reazione.



Figura 22 Reattore al plasma PECVD

Il range di variabili operative utilizzate sono:

- Tempo di residenza: 60 - 240 s
- Grado di vuoto: 0,00003 – 0,375 torr
- Potenza operativa: 0-1000 W
- Percentuale di ossigeno in camera: 0-100%

Il grado di vuoto scelto per tutte le prove è di 0,375 torr, pressione alla quale un plasma ad aria si trova in regime di “glow discharge”, con caratteristica luminescenza del plasma che assume una colorazione rosa, che tende al bianco all'aumentare della potenza. Nelle prove con plasma ad aria non è stato necessario scendere a pressioni di vuoto inferiori in quanto, non volendo lavorare con ossigeno puro, non sorgono problemi di contaminazione della camera di reazione. Per le prove con plasma ad ossigeno è stato necessario scendere a pressioni di vuoto di 10^{-3} mbar, per permettere lo svuotamento della camera di reazione prima di flussare ossigeno puro, tornando così ad una pressione operativa di 0,375 torr.

Una variabile operativa di cui tener conto è la disposizione dei granuli nella camera di reazione; la caratterizzazione delle prove con i metodi che verranno analizzati in seguito (spettroscopia IR, angoli di contatto, ecc.) è stata fatta su granuli trattati singolarmente, dunque uno alla volta. Una volta determinate le condizioni operative migliori, i successivi campioni da rivestire o da introdurre nelle malte di cemento sono stati preparati disponendo i granuli nella camera di reazione in maggiore quantità.

Il plasma è in grado di agire soltanto sulla superficie esposta del granulo, dunque trattandone in grande quantità in un unico batch si rischia di avere una sovrapposizione dei granuli e zone di copertura, con conseguente non uniformità e inefficienza del trattamento (per lo stesso principio anche i granuli trattati singolarmente non presenteranno una perfetta uniformità, poiché la superficie d'appoggio non è esposta al plasma). Per minimizzare questo effetto è stato necessario distendere i granuli in un mono-strato mantenendoli in sospensione su un retino molto fine, in modo tale da permettere al plasma di agire anche dal lato inferiore; per la preparazione dei campioni si è inoltre deciso di aprire la camera di reazione a metà trattamento e di movimentare leggermente i granuli prima di proseguire, dividendo così ogni prova in due fasi.

2.2.1.2 Funzionalizzazione dei granuli con alcossisilani

La silanizzazione dei granuli è stata fatta con immersione del GTR in soluzioni di APTES e TEOS. Per le soluzioni con APTES è stata utilizzata acqua, mentre per il TEOS che non è solubile in acqua, si è scelto di utilizzare etanolo.

Le concentrazioni e i tempi di immersione scelti per le prove sono riportati in Tabella 10:

Tabella 10 Parametri di processo scelti per la funzionalizzazione di GTR con alcossisilani

| | Concentrazione [% v/v] | Tempo [h] |
|--------------|-------------------------------|------------------|
| APTES | 100 | 1-14 |
| TEOS | 4-100 | 1-6 |

Tutte le prove sono state eseguite a temperatura ambiente e al termine di ogni trattamento i campioni di GTR sono stati accuratamente filtrati, lavati e asciugati; in ogni prova sono stati immersi nella soluzione più granuli che sono poi stati lasciati a bagno per tempi differenti. Per mantenere costante il rapporto tra GTR e reagenti, ogni trattamento è stato fatto con 1 ml di soluzione ogni 0,2 g di materiale da trattare.

Le prime prove sono state effettuate immergendo i campioni negli alcossisilani puri, mentre nelle successive la concentrazione è stata ridotta fino a raggiungere il rapporto ottimale tra tempo di permanenza e concentrazione della soluzione. Sono state eseguite prove di silanizzazione sia su granuli di GTR grezzo, che su granuli trattati al plasma.

In alcune prove è stata aggiunta alla soluzione una goccia di acido cloridrico al 10% v/v ogni 10 ml di soluzione come catalizzatore acido, con lo scopo di aumentare la velocità di reazione e diminuire di conseguenza i tempi di permanenza necessari.

2.2.1.3 Procedura di applicazione del coating

I granuli sono stati miscelati con il lattice in un becher nelle seguenti proporzioni:

-24 g di GTR

-8 g di lattice

Per minimizzare la formazione di aggregati in alcune prove è stato aggiunto in fase di miscelazione del talco, in quantità di 32 g.

Successivamente il GTR rivestito è stato posto in forno ad asciugare, portando inizialmente la temperatura a 140 °C per qualche secondo, per permettere la vulcanizzazione del lattice, e proseguendo poi ad una temperatura di 70-80 °C per circa 50 minuti. La stessa procedura è stata eseguita per l'applicazione del rivestimento sulle lastre di GTR: il lattice è stato steso con l'ausilio di un pennello.

2.2.1.4 Preparazione dei provini in cemento

Per la preparazione dei provini la prima operazione effettuata è stata la setacciatura sia dei granuli che della sabbia normalizzata CEN, in modo da dividere i materiali per granulometria. Le frazioni granulometriche teoriche del sacchetto di sabbia sono note, ma è stata comunque eseguita l'operazione di setacciatura sia per verificare che le frazioni ottenute siano conformi, ma soprattutto per separare le frazioni che verranno poi sostituite con il GTR.

Sono stati impiegati i setacci con dimensione delle maglie stabilite dalla norma UNI-EN 196 [39]:

- 4 mm;
- 3 mm;
- 2 mm;
- 1,65 mm;
- 1 mm;
- 0,5 mm;
- 0,125 mm;
- 0,063 mm;

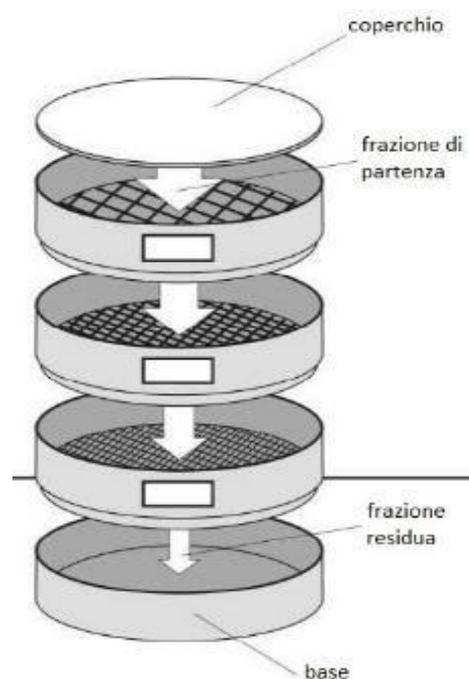


Figura 23 Schematizzazione di un setacciatore

Il setacciatore (Figura 23) è costituito da una serie di setacci impilati uno sopra all'altro, ed è dotato di un sistema di movimentazione meccanica che ne favorisce il flusso; il materiale da vagliare passa prima nei setacci a maglia larga scendendo poi verso quelli con le maglie più fini, in questo modo in ogni setaccio rimane la frazione corrispondente ad una determinata dimensione delle particelle.

Sono stati realizzate le tipologie di malte riportate in Tabella 11:

Tabella 11 Provini di cemento realizzati

| Nome del provino | Cemento utilizzato | Inerte utilizzato | Frazioni sostituite | % wt sostituita |
|------------------|--------------------|--------------------------|---------------------|-----------------|
| P1 | Portland | Sabbia | - | - |
| P2 | Portland | GTR | 0,5 mm-1 mm | 35 % |
| P3 | Portland | GTR ossidato con plasma | 0,5 mm-1 mm | 35 % |
| P4 | Portland | GTR silanizzato con TEOS | 0,5 mm-1 mm | 35 % |
| SA1 | Solfoalluminato | Sabbia | 0,5 mm-1 mm | 35 % |
| SA2 | Solfoalluminato | GTR | 0,5 mm-1 mm | 35 % |
| SA3 | Solfoalluminato | GTR ossidato con plasma | 0,5 mm-1 mm | 35 % |
| SA4 | Solfoalluminato | GTR silanizzato con TEOS | 0,5 mm-1 mm | 35 % |

In tabella 12 sono riportate le specifiche dei processi eseguiti sul GTR.

Tabella 12 Specifiche dei trattamenti eseguiti sui granuli di GTR

| Nome del provino | Tipologia | Tempo | Specifiche |
|------------------|----------------|-------------------------------------------|----------------|
| P3, SA3 | Plasma ad aria | 4 minuti con movimentazione intermedia | Potenza: 150 W |
| P4, SA4 | TEOS | 1 ora | pH acido (HCl) |

Per eseguire i getti si è fatto riferimento alla norma UNI EN 196-1 [39] e per ogni tipologia di malta sono stati realizzati tre provini di forma prismatica.

La procedura seguita per i getti è la seguente:

- pesatura di ogni componente: 450 g di cemento, 225 g di acqua, 1350 g di sabbia
- introduzione di cemento e acqua nell'impastatrice meccanica;
- accensione immediata dell'impastatrice a velocità lenta per 30 secondi;
- aggiunta graduale della sabbia nei successivi 30 secondi;
- passaggio ad alta della velocità dell'impastatrice per 30 secondi;
- fermata dell'impastatrice per 90 secondi durante i quali effettuare la pulizia delle pareti del recipiente con un raschiatore per i primi 30 secondi;
- riaccensione dell'impastatrice ad alta velocità per 60 secondi;

L'operazione successiva è la cassetatura, in cui la malta appena preparata viene versata all'interno di casseri metallici (Figura 24) creando tre provini di dimensioni 40 mm x 40 mm x 160 mm.



Figura 24 Casseri metallici riempiti con la malta di cemento

La procedura eseguita è la seguente:

- posizionamento dei casseri su un macchinario vibrante dopo averli lubrificati con olio;
 - riempimento a metà dei tre stampi con la malta;
 - accensione del macchinario vibrante che sbatte il cassero con 60 colpi;
 - riempimento completo degli stampi e riavviamento della macchina vibrante per altri 60 colpi;
 - refinimento della superficie esposta dei provini con una spatola;
 - riposo dei provini all'interno dei casseri alla temperatura di 20°C e umidità al 90% per 24 ore.
- Successivamente i provini sono stati rimossi dai casseri (operazione di 'scasseratura') e lasciati maturare in acqua per 30 giorni, dopo i quali è stato possibile effettuare i test di flessione e compressione.

2.2.2 Caratterizzazione

2.2.2.1 Caratterizzazione dei trattamenti di modificazione superficiale

Per verificare l'effetto dei trattamenti al plasma il primo parametro da valutare è stato la variazione della bagnabilità della superficie dei granuli di GTR. Sono stati effettuati dei test di immersione in cui si è osservato il comportamento della gomma immersa in acqua e la sua propensione al galleggiamento; con questi primi test veloci sono stati individuati i range di condizioni operative in cui lavorare per le successive analisi. Sono state eseguite misure di angolo di contatto statico sono state eseguite con acqua e esadecano, attraverso l'utilizzo del KRUSS DSA 100; il macchinario è dotato di un piano d'appoggio per il materiale, su cui è puntato un sistema di registrazione foto/video le cui immagini prodotte sono state analizzate con il software 'drop shape analysis'. Per queste prove sono stati scelti i granuli di dimensione maggiore e con porzioni di superficie più dritte e lisce possibili, e sono stati fissati sul piano d'appoggio con l'ausilio di nastro biadesivo; per minimizzare gli errori di misura causati dall'irregolarità della superficie e dalla possibile non omogeneità dei granuli, sono state effettuate tre misure su ogni granulo e i valori ottenuti sono stati mediati.

Con le misure di angolo di contatto statico è stata calcolata la tensione superficiale del GTR. La tensione superficiale può essere calcolata relazionando misure di angolo di contatto con esadecano e acqua, utilizzando il modello della media geometrica [40] :

$$(1 + \cos\theta_i) \cdot \gamma_i = 2 \cdot [(\gamma_i^D \cdot \gamma_s^D)^{\frac{1}{2}}] \quad 1)$$

Dove:

-i è il liquido, rispettivamente acqua o esadecano;

- θ_i indica l'angolo di contatto del liquido i;

- γ_i è la tensione superficiale del liquido i;

- γ_i^D γ_i^P sono le componenti polari e dispersive della tensione superficiale del liquido i;

- γ_s^P e γ_s^D sono le componenti dispersive e polari della tensione superficiale del solido s;

Per i liquidi di misura i valori di γ sono riportati in Tabella 13.

Tabella 13 Proprietà di tensione superficiale di acqua ed esadecano [40]

| Liquido | γ [mN/m] | γ^D [mN/m] | γ^P [mN/m] |
|-----------|-----------------|-------------------|-------------------|
| Acqua | 72,8 | 21,8 | 51,0 |
| Esadecano | 28,1 | 28,1 | 0,0 |

È stata eseguita un'analisi chimica del materiale con spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier in tempo reale (FT-IR), in modalità Attenuated Total Reflectance (ATR). In questo modo è stata osservata la comparsa e scomparsa di gruppi funzionali sul GTR, esaminando soltanto la superficie del materiale; le scansioni sono state acquisite tramite lo spettrometro Nicolet iS50 FT-IR.

I granuli sono stati inoltre sottoposti a test di rigonfiamento secondo la procedura indicata dalla norma ASTM D3616 [41]. Sono stati immersi 50 mg di granuli (circa 7 granuli) di GTR in 12,5 ml di toluene a temperatura ambiente e dopo 20 ore sono stati lavati, asciugati e pesati nuovamente; la prova è stata eseguita su campioni di GTR vergini e campioni trattati al plasma e la variazione in peso ottenuta è stata confrontata. Dai risultati di questa prova si può valutare se il trattamento al plasma induca un'ulteriore reticolazione della gomma, con conseguente diminuzione di elasticità e proprietà meccaniche del materiale.

2.2.2.2 Adesione del coating

Per verificare l'effetto dei trattamenti al plasma è stata analizzata la qualità dei rivestimenti ottenuti e l'adesione al materiale. I granuli rivestiti sono stati tagliati a metà con una lama molto affilata e le parti ottenute sono state analizzate in sezione al SEM (Scanning Electron Microscopy), con una distanza pari a 5 mm e una tensione di accelerazione di 5 kV; i granuli

preparati in laboratorio sono stati messi a confronto con i granuli di gomma nobilitata attualmente in commercio. È stato anche utilizzato il microscopio ottico Olympus U-MSSP, dotato di sistema di registrazione foto-video; altre analisi sono state eseguite sulla superficie di frattura lastre di GTR. L'adesione del coating è stata verificata attraverso una prova di strappo con nastro biadesivo; lo strappo è stato eseguito con un'angolazione di 180°. Sono stati infine eseguiti dei test di immersione, in cui i campioni sono stati lasciati in acqua per un determinato tempo osservando la tendenza del coating a staccarsi dal materiale.

2.2.2.3 Test eseguiti sui provini di cemento

Dopo la maturazione i provini di cemento sono stati misurati, sia in dimensioni che in peso, per vedere eventuali variazioni e sono poi stati sottoposti a test di flessione e compressione. L'esecuzione del test di flessione è secondo norma UNI EN 196-1 [39]. In Figura 25 è schematizzato il macchinario per la flessione che è dotato di due appoggi inferiori posti a 100 mm l'uno dall'altro, su cui il provino viene appoggiato e centrato perfettamente. La parte superiore, che è quella in movimento, è dotata di un unico appoggio che va ad agire esattamente al centro del provino (Figura 26).

La prova è eseguita impostando un valore di carico pari a 50 N/s.

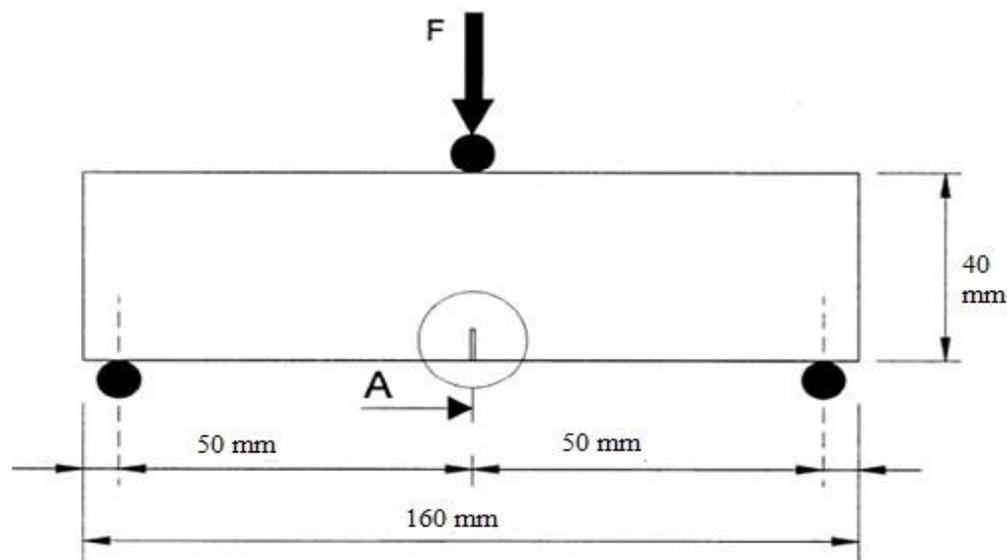


Figura 25 Schematizzazione della prova di resistenza flessionale (immagine tratta da readymesh.it)



Figura 26 Provino di cemento posizionato nel macchinario per il test di resistenza a flessione

Dai risultati della prova di flessione sono stati costruiti i diagrammi di carico-spostamento, in cui il massimo delle curve corrisponde al carico di rottura del provino. Per fare una valutazione sulla duttilità del materiale, noti il carico massimo e il corrispondente spostamento, sono inoltre stati costruiti diagrammi di $P/P_{MAX} - \delta - \delta_p$ ed è stata calcolata l'area del ramo di post-picco. La prova di compressione è stata eseguita con l'ausilio di un supporto metallico (Figura 27) che trasferisce il carico dalla macchina al provino, per sottoporre a compressione solo la parte centrale del provino, corrispondente ad un'area di 40 x 40 mm. Il carico impostato per le prove di compressione è di 1000 N/s. Per i test di compressione il carico di rottura è stato calcolato dividendo il valore di massimo del diagramma carico-spostamento per l'area del provino.



Figura 27 Provino di cemento all'interno del supporto metallico per la prova di compressione

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

Nel presente studio è stata valutata l'efficacia di trattamenti superficiali su GTR, con lo scopo di migliorare la compatibilità e l'adesione tra il granulo e un coating in lattice di gomma o tra il granulo di gomma e una matrice di cemento. Sono stati studiati processi al plasma ad aria e a ossigeno e processi di silanizzazione, che aumentino la bagnabilità del GTR. L'attività di ricerca è stata focalizzata sull'individuazione delle migliori condizioni di processo per i trattamenti al plasma, sull'analisi delle superfici modificate attraverso misure di angolo di contatto, analisi di spettroscopia infrarossa in riflessione, prove di rivestimento del granulo con lattici e test di adesione tra substrato e coating. Lo studio dei processi di silanizzazione e l'impiego dei granuli modificati nelle malte cementizie è da considerarsi preliminare.

3.1 Modificazione con plasma ad aria

Il plasma di un gas come l'aria contiene al suo interno specie reattive tra cui atomi di ossigeno che sono in grado di reagire con il GTR ossidandolo e modificandone le proprietà superficiali. Sono di seguito presentati i risultati ottenuti dalle prove eseguite su granuli di GTR trattati con plasma ad aria al variare delle seguenti condizioni di processo: potenza e tempo di permanenza. Per la caratterizzazione della superficie del GTR sono state effettuate prove di bagnabilità, rigonfiamento in solvente e analisi con spettroscopia infrarossa FTIR-ATR.

3.1.1 Modificazione della bagnabilità della superficie

Per iniziare sono stati eseguiti i test di immersione dei granuli in acqua, trattati a diverse potenze e per differenti tempi di permanenza nel reattore al plasma. Essendo una prova semplice e veloce è stato esplorato tutto il range di condizioni operative disponibile, in modo da restringere il campo per le successive analisi. Il trattamento è stato etichettato come non efficace quando si è osservato il perfetto galleggiamento dei granuli che sono fortemente idrofobi; sono stati invece considerati efficaci i trattamenti eseguiti su granuli che dopo l'immersione in acqua sono andati spontaneamente a fondo nel recipiente, quindi dimostrando una variazione di compatibilità con l'acqua per effetto del trattamento. È stato inoltre individuato un terzo comportamento intermedio, mostrato da granuli che tendevano a stare in sospensione nel liquido o a distribuirsi in parte in superficie e in parte sul fondo (Figura 28).

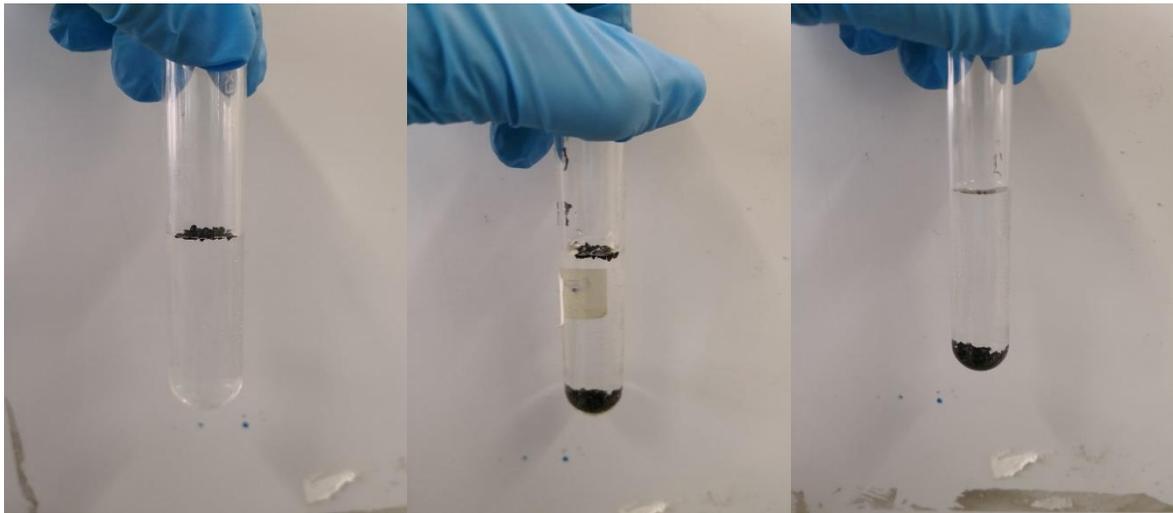


Figura 28 Test di immersione di granuli trattati con plasma ad aria: a partire da sinistra verso destra sono rappresentati trattamenti non efficaci, incerti ed efficaci

È stata svolta una prima batteria di test su granuli trattati in gruppo e una seconda su granuli trattati singolarmente. I risultati delle prove sono riassunti in Tabella 14 e 15. Per i trattamenti efficaci è stato utilizzato il colore verde, per i non efficaci il colore rosso, mentre per i trattamenti dall'esito incerto è usato il colore giallo.

Tabella 14 Risultati delle prove di immersione di granuli trattati con plasma ad aria contemporaneamente: in rosso i trattamenti inefficaci, in giallo quelli incerti e in verde quelli efficaci

| | 15 s | 30 s | 45 s | 60 s | 75 s | 90 s | 105 s | 120 s | 135 s | 150 s |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| 10 W | Red | Red | Red | Red |
| 25 W | Red | Red | Red | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Green | Green | Green |
| 50 W | Red | Red | Red | Yellow | Yellow | Green | Green | Green | Green | Green |
| 75 W | Red | Red | Yellow | Yellow | Green | Green | Green | Green | Green | Green |
| 100 W | Red | Red | Yellow | Green | Green | Green | Green | Green | Green | Green |
| 125 W | Red | Yellow | Yellow | Green | Green | Green | Green | Green | Green | Green |
| 150 W | Yellow | Green | Green | Green | Green | Green | Green | Green | Green | Green |

Tabella 15 Prove di immersione di granuli trattati con plasma ad aria singolarmente: in rosso i trattamenti inefficaci, in giallo quelli incerti e in verde quelli efficaci

| | 15 s | 30 s | 45 s | 60 s | 75 s | 90 s | 105 s | 120 s |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| 10 W | Red | Red | Red | Yellow | Yellow | Yellow | Yellow | Green |
| 25 W | Yellow | Yellow | Yellow | Green | Green | Green | Green | Green |
| 50 W | Yellow | Green | Green | Green | Green | Green | Green | Green |
| 75 W | Yellow | Green | Green | Green | Green | Green | Green | Green |
| 100 W | Green | Green |
| 125 W | Green | Green |
| 150 W | Green | Green |

L'effetto di mascheramento sui granuli trattati in gruppo ha causato una notevole differenza tra i risultati delle due tipologie di prove eseguite. Sui granuli trattati singolarmente infatti è sufficiente una potenza di 50 W per ottenere buoni risultati con tempi di permanenza molto bassi, mentre per quelli processati in gruppo occorre utilizzare almeno potenze di 100 W. Sulla base dei risultati ottenuti e per far fronte alla problematica della disomogeneità di trattamento dei granuli, le analisi successive verranno concentrate nei range operativi che sono stati ritenuti efficaci per entrambe le modalità di processo, dunque per potenze maggiori di 100 W e tempi di permanenza non inferiori a 30 s.

Sono stati quindi misurati gli angoli di contatto con acqua su granuli di circa 3 mm di diametro, trattati con potenze di 100 e 150 W, per tempi di 30, 60 e 120 s. È stata in questo caso eseguita un'ulteriore misura per un tempo di 240 s con movimentazione dei granuli nella camera di reazione dopo 120 s, dunque a metà del trattamento. In Figura 29 è rappresentato il tipico comportamento non bagnante dell'acqua su un granulo tal quale (immagine a sinistra) e il migliore spandimento del liquido polare dopo il trattamento.



Figura 29 Bagnabilità su granuli di GTR, prima (a sinistra) e dopo (a destra) trattamento al plasma ad aria

Nelle Tabelle 16 e 17 sono riportati i tre angoli di contatto ottenuti su tre campioni diversi e l'angolo medio, calcolato come media aritmetica dei tre valori; in aggiunta viene indicato lo scostamento massimo, calcolato come la differenza tra l'angolo maggiore e quello minore, misurati sullo stesso granulo.

Tabella 16 Angoli di contatto di GTR dopo trattamento a 100 W con plasma ad aria: effetto del tempo di trattamento

| 100 W | | | | |
|-----------|------------------|-------------------|--------------------|-----------------------|
| Tempo [s] | Θ_{H_2O}' | Θ_{H_2O}'' | Θ_{H_2O}''' | Θ_{H_2O} medio |
| 0 | 106 | 111 | 118 | 112 |
| 30 | 85 | 93 | 104 | 94 |
| 60 | 50 | 60 | 83 | 64 |
| 120 | 50 | 57 | 67 | 58 |
| 240 | 35 | 42 | 47 | 41 |

Tabella 17 Angoli di contatto di GTR dopo trattamento a 150 W con plasma ad aria: effetto del tempo di trattamento

| 150 W | | | | |
|-----------|------------------|-------------------|--------------------|-----------------------|
| Tempo [s] | Θ_{H_2O}' | Θ_{H_2O}'' | Θ_{H_2O}''' | Θ_{H_2O} medio |
| 0 | 106 | 111 | 118 | 112 |
| 30 | 47 | 73 | 81 | 67 |
| 60 | 50 | 62 | 74 | 62 |
| 120 | 35 | 52 | 56 | 48 |
| 240* | 30 | 36 | 39 | 35 |

Come atteso il GTR tal quale presenta una superficie idrofoba con angolo di contatto nettamente superiore a 90° . È inoltre evidente che il trattamento al plasma provoca una graduale diminuzione degli angoli di contatto e dunque un aumento della bagnabilità all'aumentare della potenza e del tempo di reazione. Sia con trattamenti a 100 W che a 150 W si ottengono angoli di contatto inferiori a 70° per trattamenti di 60 s, arrivando a dimezzare tale valore con una potenza di 150 W e 240 s con movimentazione dei granuli a metà trattamento. In Figura 30 è rappresentato l'effetto del tempo di trattamento sulla variazione degli angoli di contatto.

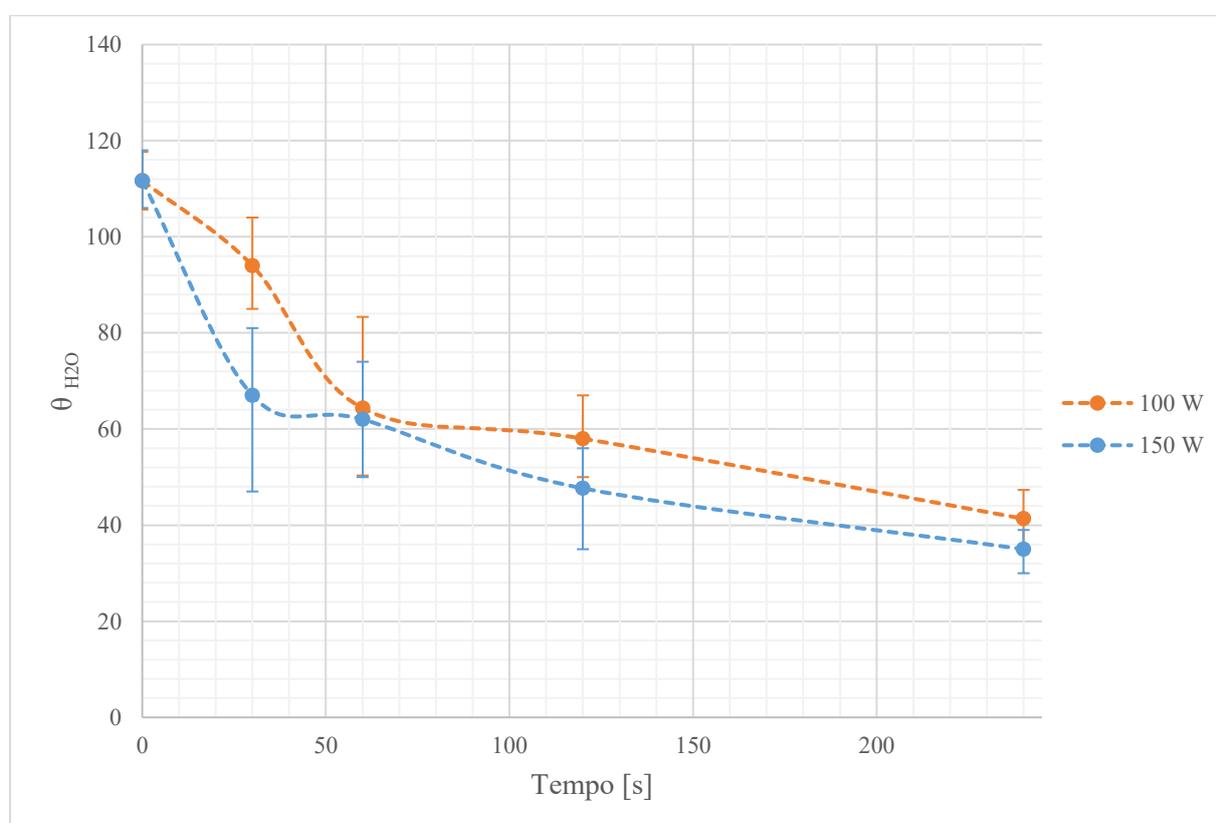


Figura 30 Variazione dell'angolo di contatto con acqua su GTR sottoposto a trattamento plasma: effetto del tempo di trattamento

Si nota che il primo tratto delle curve ha una pendenza accentuata mentre il tratto finale ha un andamento quasi asintotico; si può supporre dunque che l'efficienza del trattamento al plasma sia inizialmente molto buona, fino ad arrivare a angoli di contatto di circa 60°, e che tenda a calare nel caso si vogliano ottenere valori inferiori. Lo scostamento massimo che è rappresentato in Figura 30 dalle barre d'errore è stato utilizzato come indice di uniformità del trattamento sui granuli. Si nota che le curve partono da valori bassi di scostamento che poi crescono; questo accade perché la superficie prima del trattamento è omogenea e successivamente, a causa dell'esposizione al plasma, inizia a modificarsi. Il massimo dello scostamento si ottiene per tempi di permanenza piuttosto bassi e indica una parziale ossidazione della superficie che proseguendo con il trattamento tenderà ad omogeneizzarsi nella nuova conformazione. Maggiore è la potenza e minore è il tempo per cui si ha lo scostamento massimo: significa che l'omogeneità del trattamento avviene per tempi inferiori; sulla base dei risultati ottenuti si può dunque affermare che a parità di tempo di permanenza una maggiore potenza e il rimescolamento dei granuli permette di ottenere una migliore uniformità del trattamento sulla superficie.

In Tabella 18 sono riportate le misure degli angoli di contatto con esadecano e acqua eseguite su campioni trattati singolarmente a 150 W per 0, 60 e 120 s. Come nei casi precedenti l'angolo è stato ottenuto dalla media di tre misure su tre campioni diversi. I dati ottenuti sono stati sostituiti nell'Equazione 1 e sono stati ricavati i valori di tensione superficiale del solido γ_s , attraverso il modello della media geometrica.

Tabella 18 Valori di tensione ricavati dalle misure di angolo di contatto con acqua e esadecano

| Tempo [s] | $\Theta_{C_{16}H_{34}}$ | Θ_{H_2O} | γ_s^D | γ_s^P | γ_s |
|------------------|-------------------------|-----------------|--------------|--------------|------------|
| 0 | 60 | 112 | 16 | 0 | 16 |
| 60 | 21 | 65 | 26 | 1 | 27 |
| 120 | 15 | 49 | 27 | 1 | 28 |

Dalla curva che riporta la variazione di γ in funzione del tempo in Figura 31, si può notare che il trattamento al plasma permette di ottenere un aumento della tensione superficiale del solido, arrivando quasi ad un raddoppio del valore per tempi di permanenza di due minuti. Tale andamento giustifica l'aumento di bagnabilità della superficie osservato nei precedenti test. La curva ha una maggiore pendenza nel tratto iniziale, mentre tende ad appiattirsi per tempi superiori a 80 s; si presume quindi che, anche per tempi di permanenza superiori, con un

trattamento al plasma a 150 W non si riesce ad ottenere un aumento della tensione superficiale molto maggiore di 30 [mN/m].

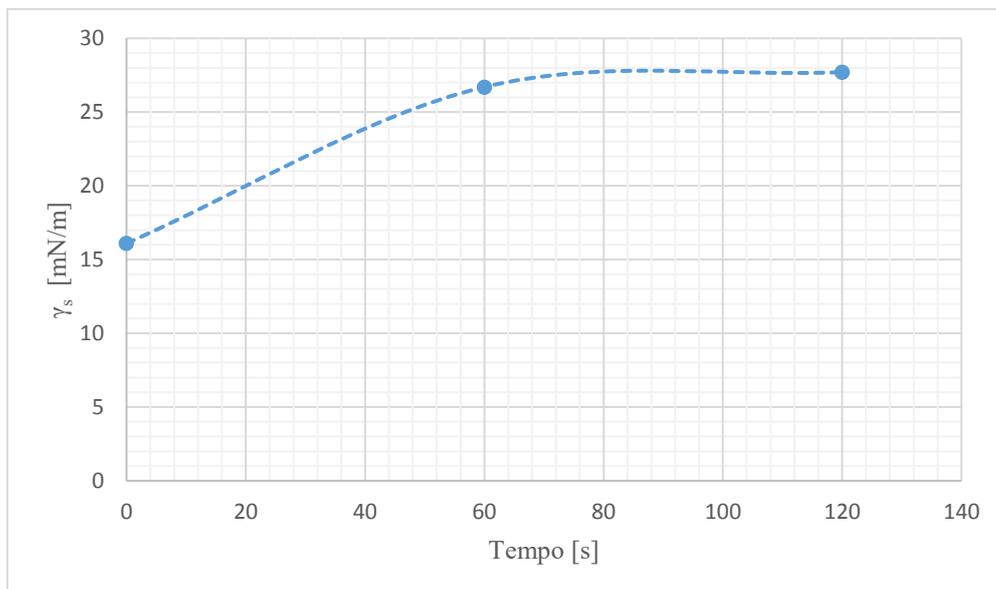


Figura 31 Variazione della tensione superficiale del GTR sottoposto a trattamento plasma a 150 W: effetto del tempo di trattamento

3.1.2 Rigonfiamento in solvente

Il plasma genera nella camera di reazione un ambiente molto reattivo, in cui le catene polimeriche del GTR possono reagire tra di loro anche con reazioni di reticolazione della gomma. Per verificare questa ipotesi sono state eseguite prove di rigonfiamento su granuli vergini e su GTR trattato plasma, in modo da valutare la variazione del grado di reticolazione. I risultati della prova di rigonfiamento sono riassunti in Tabella 19. I granuli modificati sono stati sottoposti ad un trattamento al plasma a 150 W per un tempo di 240 s con movimentazione intermedia.

Tabella 19 Variazione di peso dei granuli per rigonfiamento

| | Peso iniziale [mg] | Peso finale [mg] | Variazione di peso [mg] |
|--------------------------|--------------------|------------------|-------------------------|
| Campione vergine | 50 | 91 | 41 |
| Campione trattato plasma | 50 | 91 | 41 |

Dai dati raccolti si nota che la variazione in peso dei campioni è stata la medesima, dunque si evince che il trattamento al plasma non abbia indotto alcun fenomeno di reticolazione della gomma.

3.1.3 Analisi della composizione superficiale con spettroscopia ATR-FTIR

Sono state effettuate analisi spettroscopiche ATR-FTIR su campioni trattati al plasma con diverse condizioni operative. È bene ricordare che il GTR è un materiale generato dalla miscela di diversi polimeri e altre sostanze che compongono lo pneumatico, la cui provenienza può essere varia e solitamente non è nota. Per questo motivo si sono ottenuti spettri molto variabili, in cui si è cercato di individuare e confrontare le bande di assorbimento ricorrenti.

La Figura 32 mostra un tipico spettro che si acquisisce analizzando un granulo di GTR vergine. Le bande riconoscibili e utilizzati per la caratterizzazione sono riportate di seguito [42]; è visibile la vibrazione di stretching del legame $-C=C-$ alla lunghezza d'onda di 1537 cm^{-1} , lo stretching del legame tra carbonio ed idrogeno del legame $-C=C-H$ è rappresentata dal picco a 3000 cm^{-1} , mentre la banda del legame tra carbonio e idrogeno dei $-CH_2$ si trova a 2915 cm^{-1} . Sono stati utilizzati come indici di ossidazione le bande di assorbimento relative ai gruppi idrossilici $-OH$ e ai carbonilici $-C=O$, rispettivamente a 3340 e 1716 cm^{-1} . Dallo spettro del GTR vergine si può osservare la presenza delle ultime bande citate, ciò significa che anche i campioni non trattati presentano un grado minimo di ossidazione superficiale.

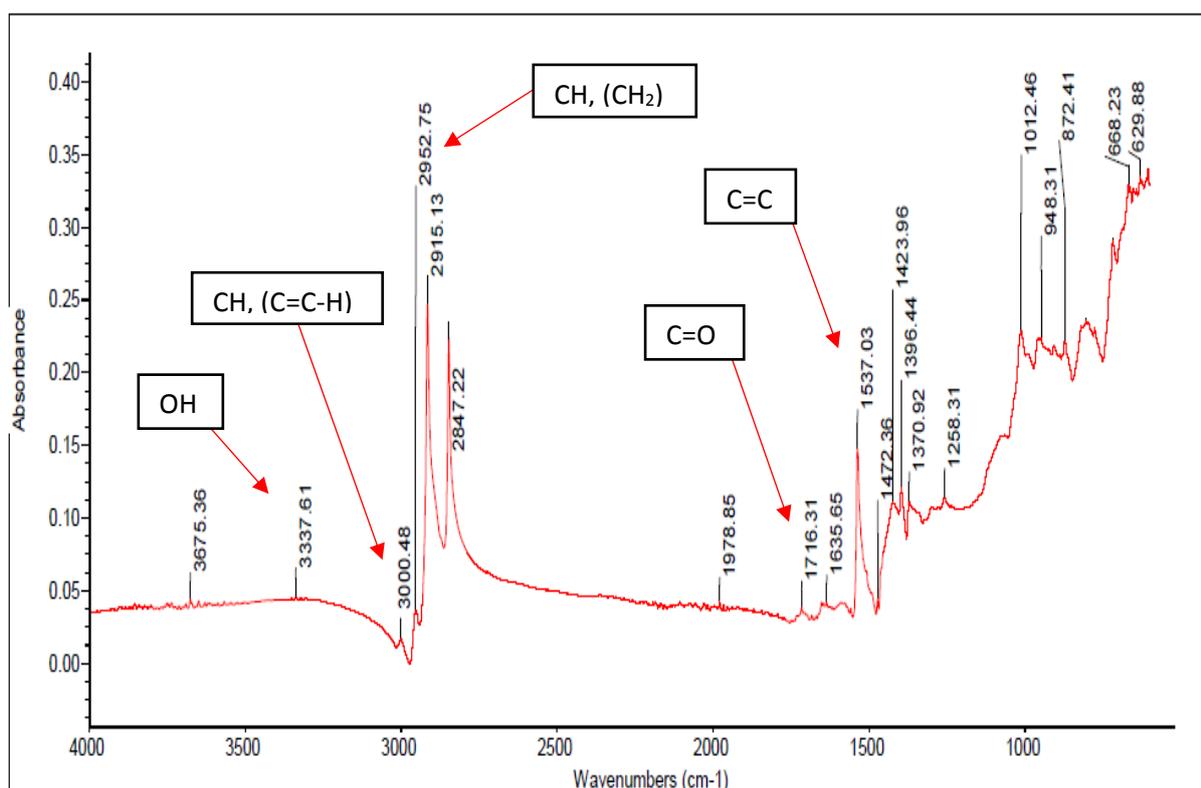


Figura 32 Spettro ATR-FTIR su un granulo di GTR vergine

Sono state eseguite analisi su granuli trattati con plasma ad aria a parità di potenza (100 W) per tempi di 20, 30, 45, 60 e 120 s.

La Figura 33 mette a confronto lo spettro di un granulo di GTR vergine con campioni processati per 60 e 120 s e mostra la tipica modificazione dei legami chimici superficiali della gomma sottoposta a trattamento plasma. Al crescere del tempo di permanenza si può notare la graduale riduzione delle bande che rappresentano i doppi legami carbonio-carbonio e carbonio-idrogeno in concomitanza con la crescita dei picchi relativi all'ossidazione; si può dedurre che l'ossigeno reattivo presente nel plasma abbia energia sufficiente a rompere e provocare il riarrangiamento dei legami C=C e C-H, legandosi così alla superficie e provocando la formazione di nuovi gruppi funzionali polari.

Non è stato possibile eseguire un'analisi comparativa dell'intensità della banda di assorbimento relativa ai gruppi carbonilici: non è stata riscontrata una significativa correlazione tra l'intensità della banda e le condizioni di processo dei trattamenti al plasma, nonostante ciò gli spettri in Figura 33 permettono di affermare che il trattamento plasma influisce anche nella formazione dei legami C=O.

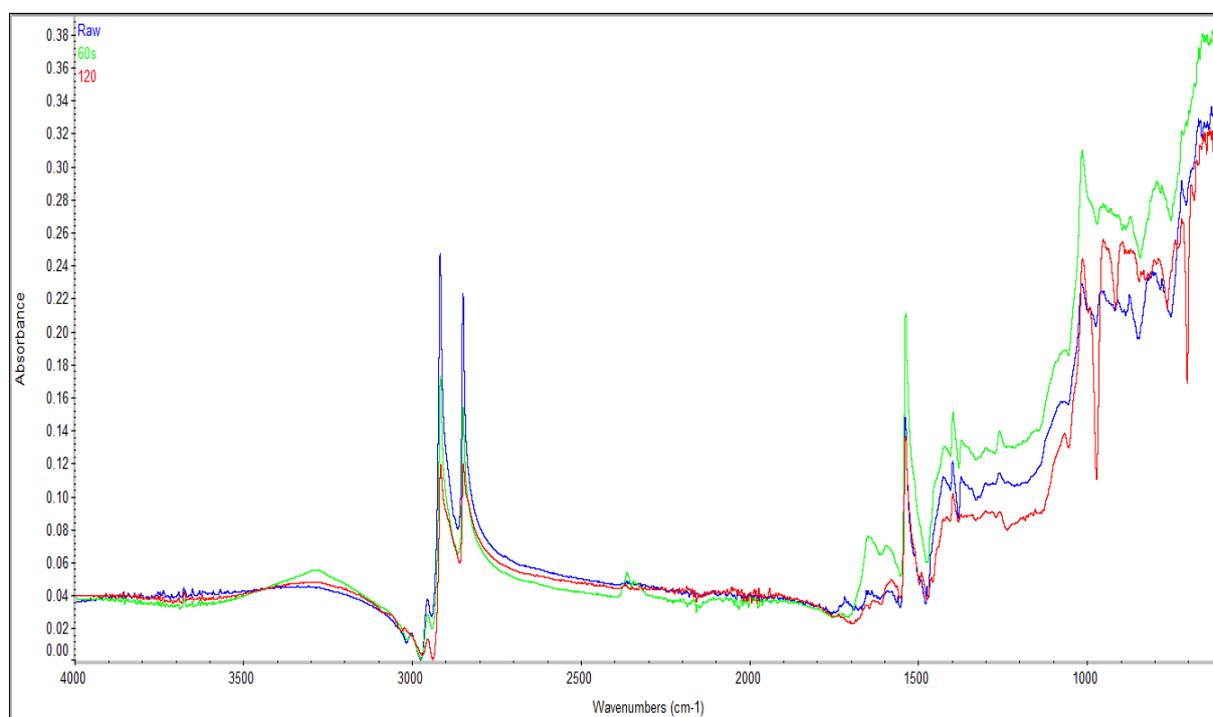


Figura 33 Spettri ottenuti dal GTR vergine (blu) e dal GTR sottoposto a trattamento plasma ad aria a 100 W per 60 s (verde) e 120 s (rosso)

Nei grafici in Figura 34 sono riportate le altezze delle bande di cui si sono osservate variazioni in funzione delle condizioni di processo.

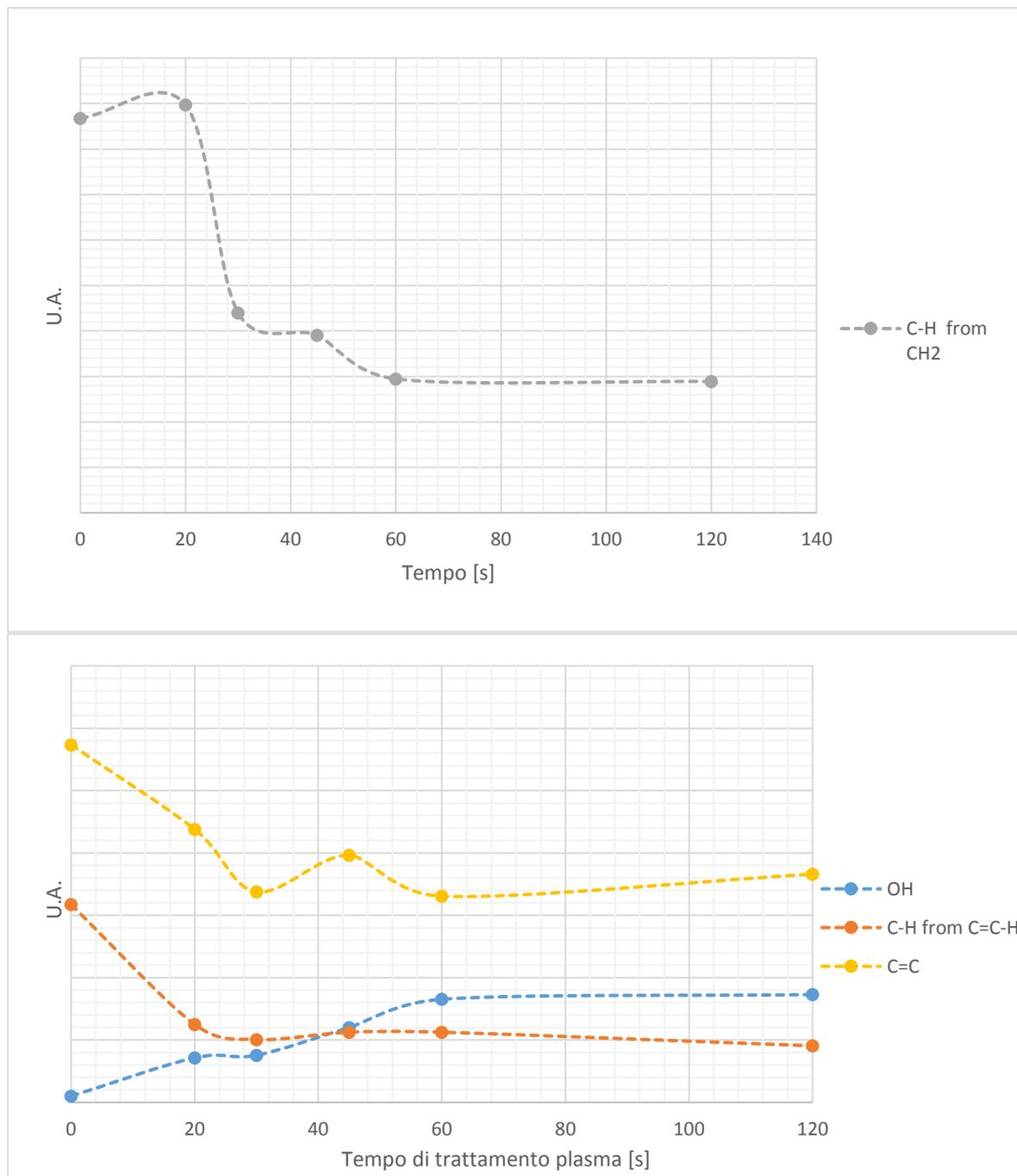


Figura 34 Variazione dell'intensità delle bande di assorbimento su granuli di GTR trattato con plasma ad aria a 100 W in funzione del tempo di trattamento plasma

La variazione più netta è quella dell'intensità delle bande di assorbimento dei gruppi C-H e gruppi C=C, che mostrano una netta decrescita dell'intensità fino a 30 s di trattamento; per tempi superiori a 30 s si osserva un ulteriore calo con pendenza della curva più lieve, che assume un andamento di tipo asintotico. Per un tempo di 45 s il valore di intensità dei gruppi C=C non

è in linea con l'andamento: si suppone sia stato causato da una qualche tipologia di errore sperimentale (non omogeneità del trattamento, caratteristiche del granulo vergine di partenza, punto della superficie analizzato) e non è stato considerato significativo ai fini dell'analisi. Il picco relativo ai gruppi idrossilici mostra una crescita quasi lineare nel primo tratto, fino ad arrivare a 60 s dove la curva assume un andamento asintotico.

Dunque l'analisi spettroscopica verifica l'efficacia dei processi al plasma: al crescere del tempo di trattamento la superficie si ossida, causando un calo di intensità nelle bande dei legami C=C e CH in favore della formazione di gruppi idrossilici. Si può affermare che, a parità di potenza, il trattamento al plasma ha una maggiore efficacia nei primi 60 s, dopo i quali le modificazioni superficiali diventano pressoché impercettibili con l'analisi spettroscopica. Cambiando la potenza a cui viene eseguito il trattamento si suppone che il tempo per cui si inizi ad avere andamento asintotico possa variare.

È stata effettuata una seconda campagna di prove per caratterizzare la superficiale dei granuli di GTR, a parità di tempo di permanenza nella camera di reazione per potenze di 10, 50 e 100 W. Sono stati scelti tempi di permanenza di 30 e 60 s, per cui nelle precedenti prove si è osservato che avvenga la maggior variazione delle bande (Figura 35).

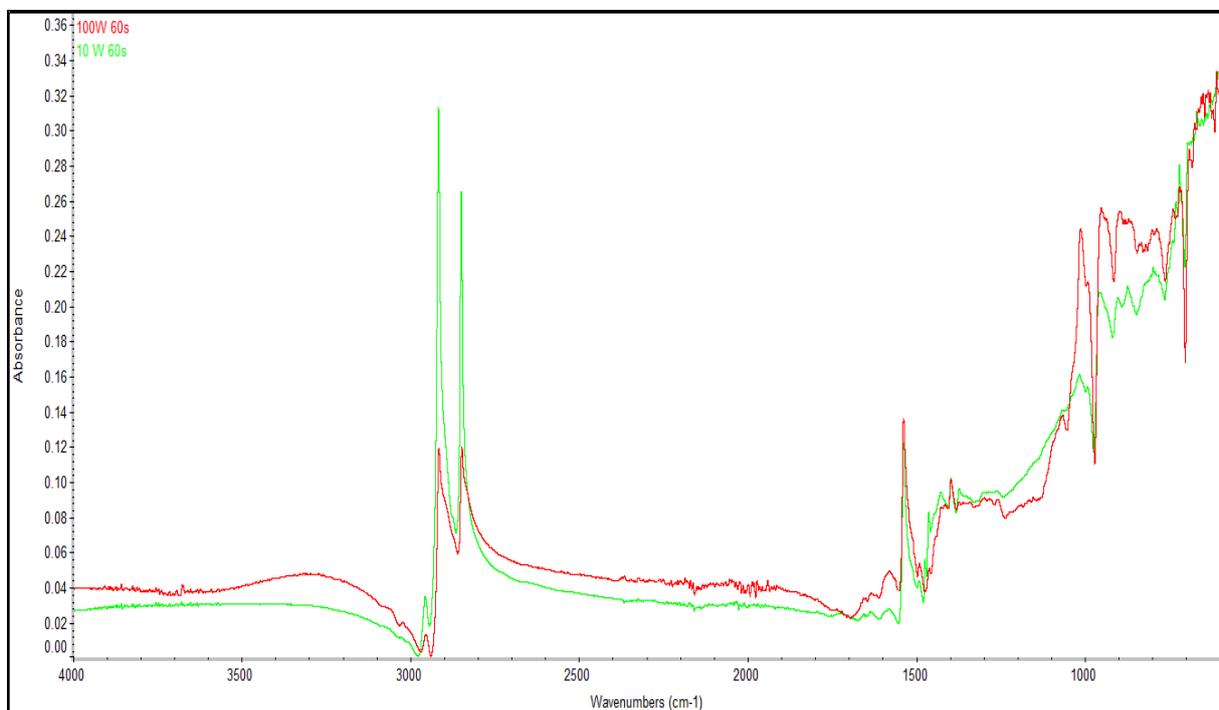


Figura 35 Spettri ottenuti dal GTR sottoposto a trattamento plasma ad aria per 60 s a 10 W (verde) e 100 W (rosso)

La variazione di intensità delle bande di assorbimento relative ai gruppi C-H, C=C e OH in funzione della potenza sono riportate in Figura 36.

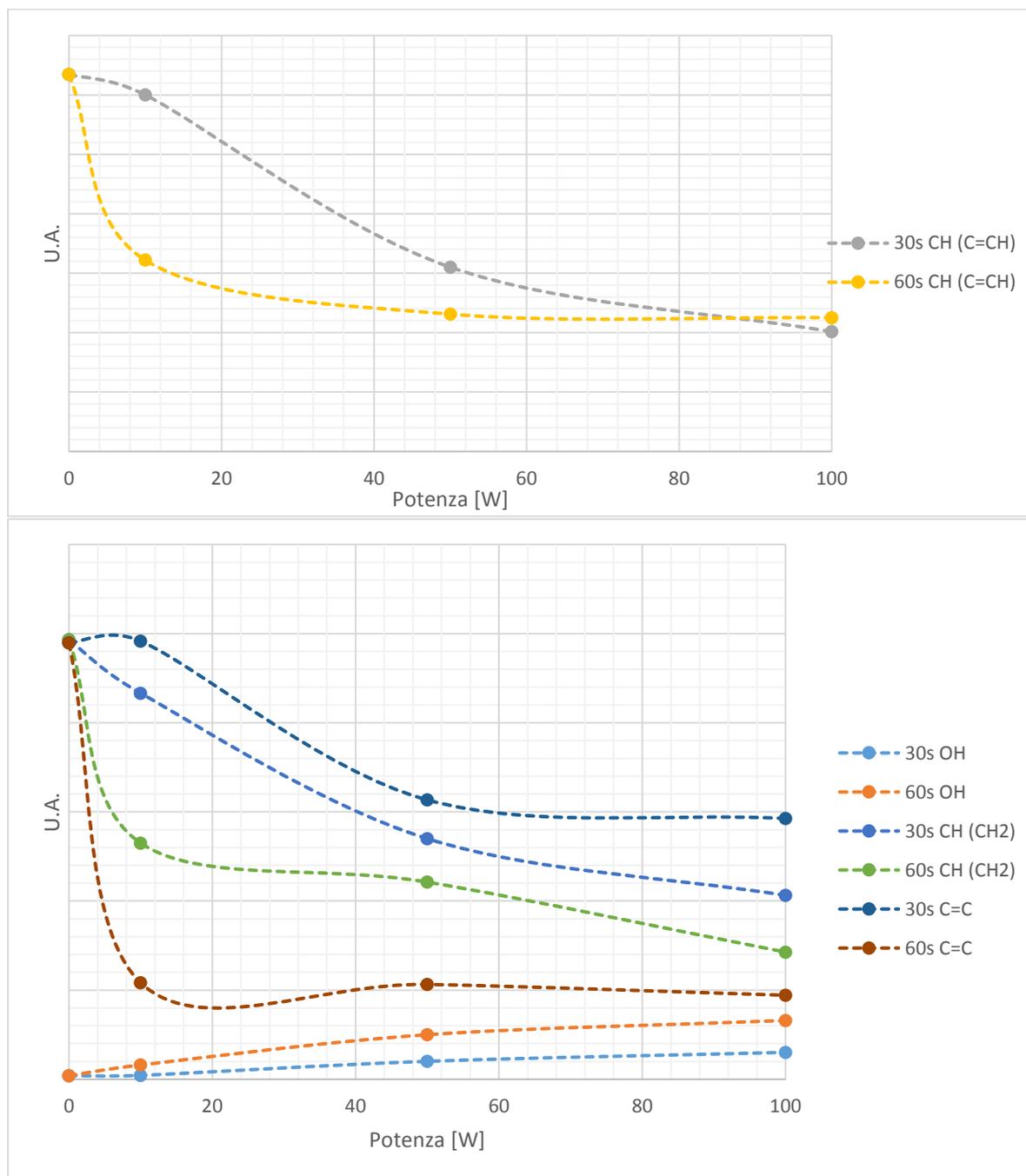


Figura 36 Variazione dell' intensità delle bande di assorbimento su granuli di GTR trattato con plasma ad aria: effetto della potenza

Per entrambe le tipologie di legame carbonio-idrogeno e per il doppio legame carbonio-carbonio si è ottenuto un simile andamento decrescente dell'intensità delle bande di assorbimento all'aumentare della potenza. Si può notare una pendenza delle curve molto

accentuata per basse potenze, soprattutto per le curve relative ai 60 s di trattamento; questo fenomeno è meno visibile nelle curve a 30 s, che mostrano un andamento più lineare. La crescita dei gruppi idrossilici ha un andamento crescente quasi lineare; osservando la pendenza della curva di può supporre che raggiungendo potenze maggiori di 100 W durante il trattamento, il grado di ossidazione della superficie potrebbe ancora aumentare. Le analisi spettroscopiche hanno dunque verificato che l'aumento della potenza migliora l'efficacia del trattamento al plasma.

Sulla base dei dati raccolti nella totalità delle analisi spettroscopiche si può affermare che effettuando trattamenti al plasma ad aria su granuli di GTR, con potenze di 100 W e tempi di permanenza superiori a 60 s, si ottiene una buona modificazione superficiale in termini di ossidazione.

3.2 Modificazione di GTR con plasma ad ossigeno

Vengono in questa sezione presentati i risultati ottenuti dalle prove eseguite sui granuli trattati con plasma ad ossigeno al variare di potenza e tempo di permanenza. Essendo già stato individuato un range di condizioni operative efficaci attraverso le analisi con plasma ad aria, non sono stati eseguiti test di immersione, ma soltanto misure di angolo di contatto e analisi di spettroscopia IR in riflessione. I risultati ottenuti da GTR trattato con le due tipologie di plasma sono infine stati messi a confronto.

3.2.1 Modificazione della bagnabilità

Sono state eseguite misure di angolo di contatto con acqua su granuli trattati a 100, 200 e 500 W per tempi di 0, 120 s e 240 s con movimentazione dei granuli nella camera di reazione dopo 120 s, dunque a metà del trattamento. Sono stati calcolati l'angolo medio e lo scostamento massimo e i risultati ottenuti sono raccolti in Tabella 20.

Tabella 20 Bagnabilità di GTR trattato con plasma ad ossigeno: effetto del tempo di trattamento

| 100 W | | | | |
|-----------|------------------|-------------------|--------------------|-----------------------|
| Tempo [s] | Θ_{H_2O}' | Θ_{H_2O}'' | Θ_{H_2O}''' | Θ_{H_2O} medio |
| 0 | 106 | 111 | 118 | 112 |
| 120 | 50 | 58 | 77 | 62 |
| 240* | 34 | 41 | 46 | 40 |

| 200 W | | | | |
|-----------|------------------|-------------------|--------------------|-----------------------|
| Tempo [s] | Θ_{H_2O}' | Θ_{H_2O}'' | Θ_{H_2O}''' | Θ_{H_2O} medio |
| 0 | 106 | 111 | 118 | 112 |
| 120 | 30 | 46 | 51 | 42 |
| 240* | 30 | 30 | 41 | 34 |
| 500 W | | | | |
| Tempo [s] | Θ_{H_2O}' | Θ_{H_2O}'' | Θ_{H_2O}''' | Θ_{H_2O} medio |
| 0 | 106 | 111 | 118 | 112 |
| 120 | 30 | 30 | 45 | 35 |
| 240* | 30 | 30 | 35 | 32 |

Anche in questo caso è stato riscontrato che l'angolo di contatto diminuisce al crescere della potenza e dei tempi di permanenza. In Figura 37 le curve a potenza costante descrivono l'andamento della diminuzione dell'angolo di contatto all'aumentare del tempo.

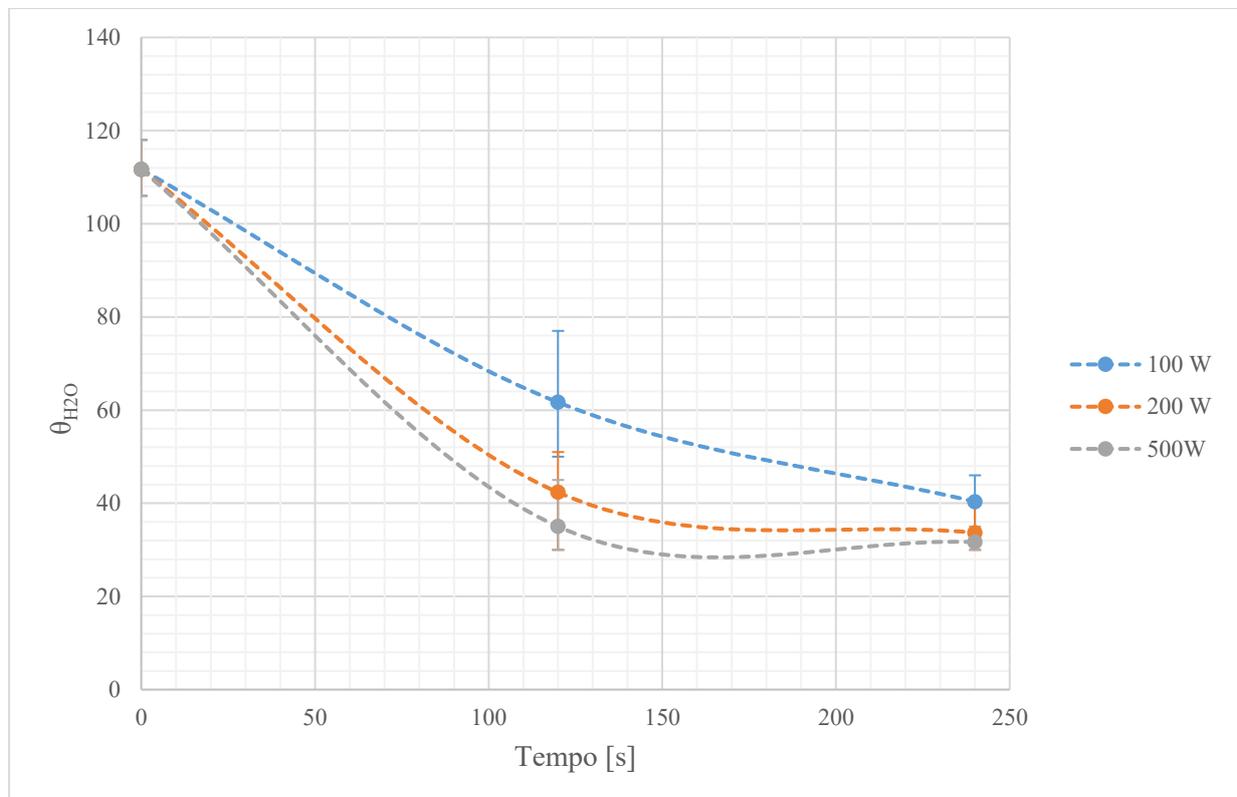


Figura 37 Variazione dell'angolo di contatto in funzione del tempo di permanenza su GTR trattato con plasma ad ossigeno

Per potenze basse l'andamento è di tipo lineare arrivando ad un angolo di contatto di 40° a 240 s con movimentazione intermedia, mentre per potenze di 200 e 500 W lo stesso valore viene raggiunto per tempi inferiori dopo i quali però l'angolo non diminuisce ulteriormente. Si nota inoltre che anche con ossigeno puro l'aumento della potenza è in grado ridurre lo scostamento massimo: utilizzando una potenza di 500 W si riesce ad ottenere una superficie del granulo più omogenea di quella di partenza.

3.2.2 Analisi della composizione superficiale con spettroscopia ATR-FTIR

Dopo aver eseguito le misure di angolo di contatto, gli stessi campioni sono stati sottoposti ad analisi spettroscopica infrarossa in ATR. In Figura 38 è riportato lo spettro di un campione trattato a 500 W per 120 s con plasma a ossigeno puro. Dall'immagine si può osservare una notevole crescita della banda di assorbimento dei gruppi idrossilici e la crescita a 500 W della banda a 1720 cm^{-1} , relativa ai gruppi funzionali carbonilici.

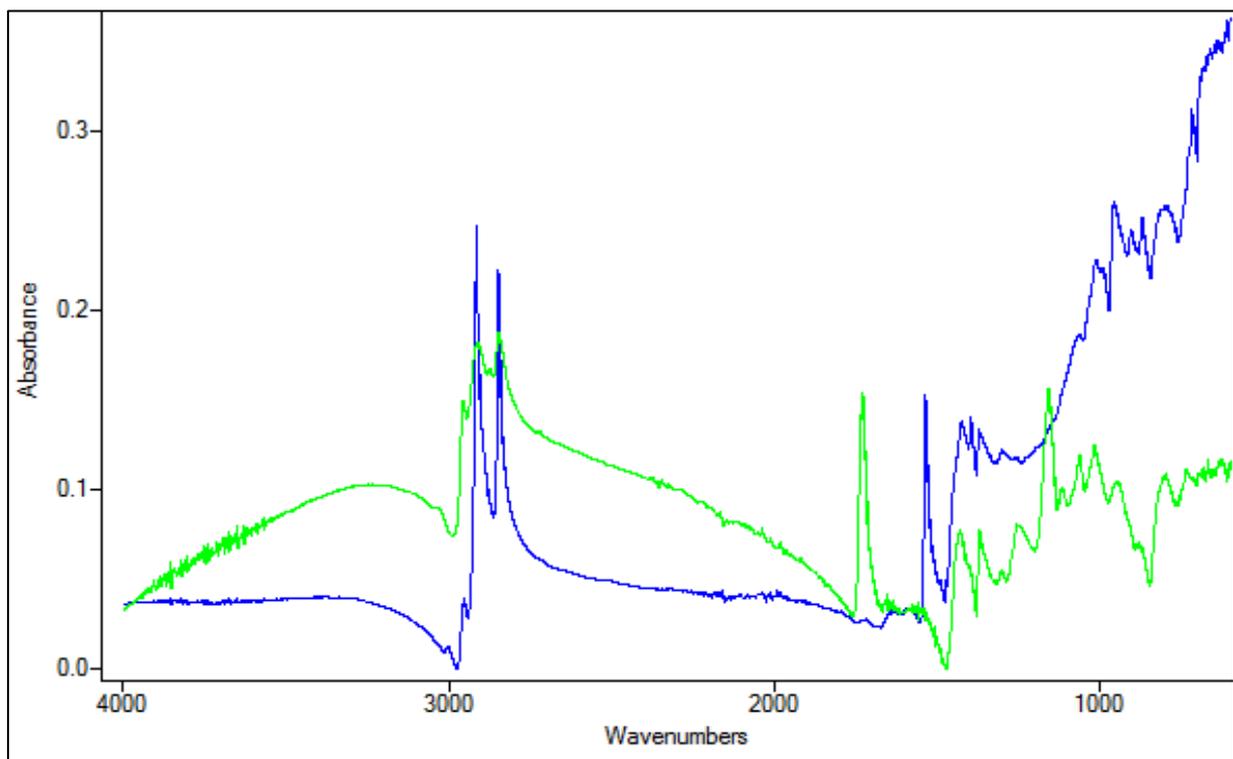


Figura 38 Confronto tra lo spettro IR ottenuto da GTR sottoposto a trattamento plasma a ossigeno (verde) per 120 s a 500 e GTR vergine (blu)

In Figura 39 sono riportate le variazioni di intensità delle bande di assorbimento dei gruppi funzionali d'interesse.

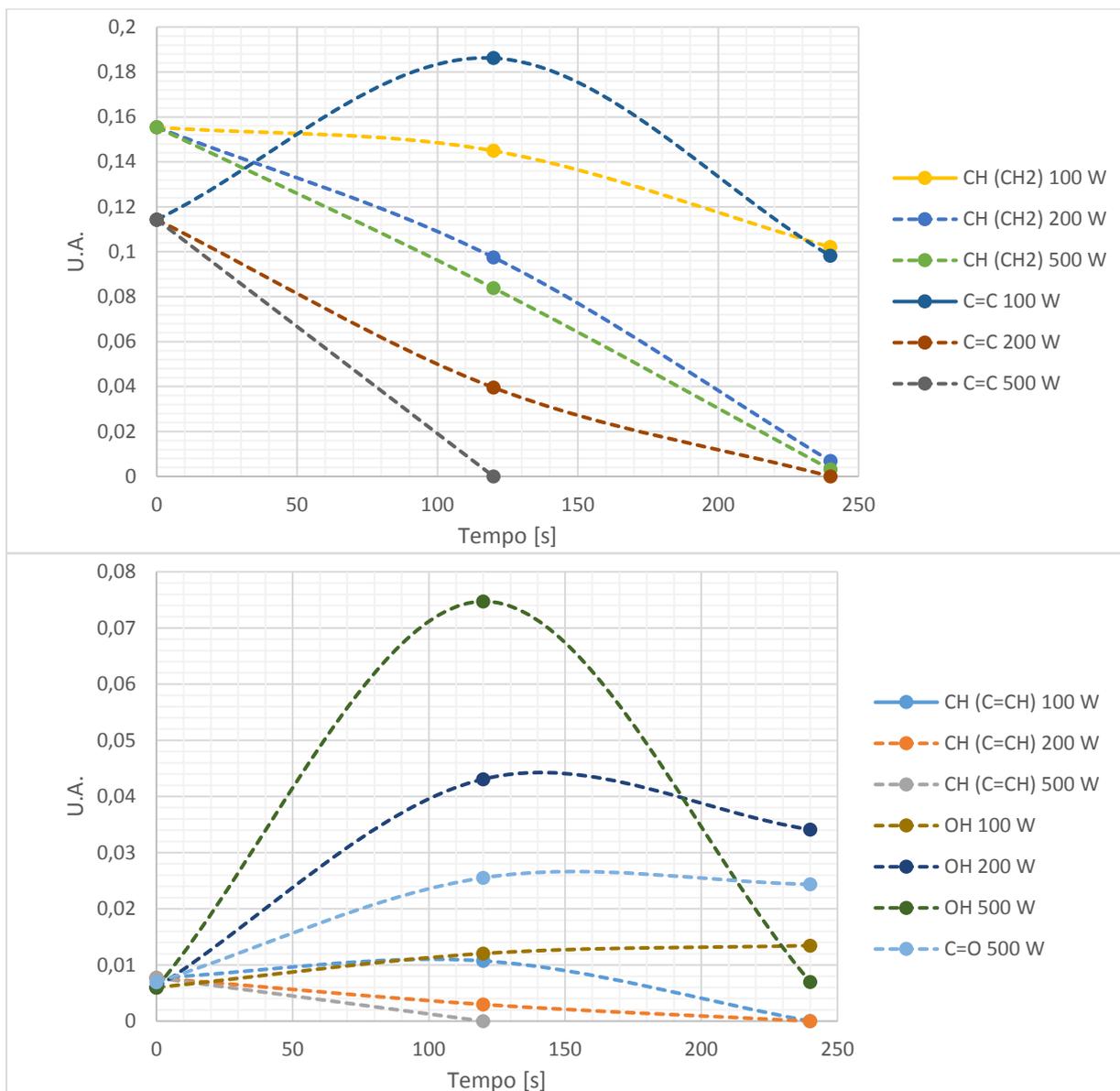


Figura 39 Variazione dell' intensità delle bande di assorbimento su granuli di GTR trattato con plasma ad ossigeno: effetto del tempo e della potenza.

Gli andamenti confermano quanto è stato osservato nelle analisi dei processi con plasma ad aria: all'aumentare del tempo di permanenza e della potenza del trattamento l'intensità delle bande di assorbimento relative ai gruppi C-H e C=C tende a diminuire, mentre le bande di assorbimento relative all'ossidazione del granulo di GTR crescono. Per granuli trattati a 500 W è stato possibile analizzare anche il picco relativo ai gruppi C=O; si evince che per formare questo tipo legame è necessario eseguire trattamenti ad alte potenze.

3.2.3 Confronto dei processi di trattamento con plasma ad ossigeno e plasma ad aria

È stata infine eseguita un'analisi comparativa tra i risultati ottenuti dalle differenti tipologie di prove al fine stabilire se l'utilizzo di ossigeno puri generi dei vantaggi apprezzabili. Il confronto è stato fatto su campioni trattati a 100 W per 2 e 4 minuti in plasma ad aria e ossigeno. In Figura 40 sono riportati i valori di bagnabilità ottenuti. Si osserva che i campioni di GTR hanno fornito angoli di contatto pressoché identici e sono molto simili anche i valori di scostamento.

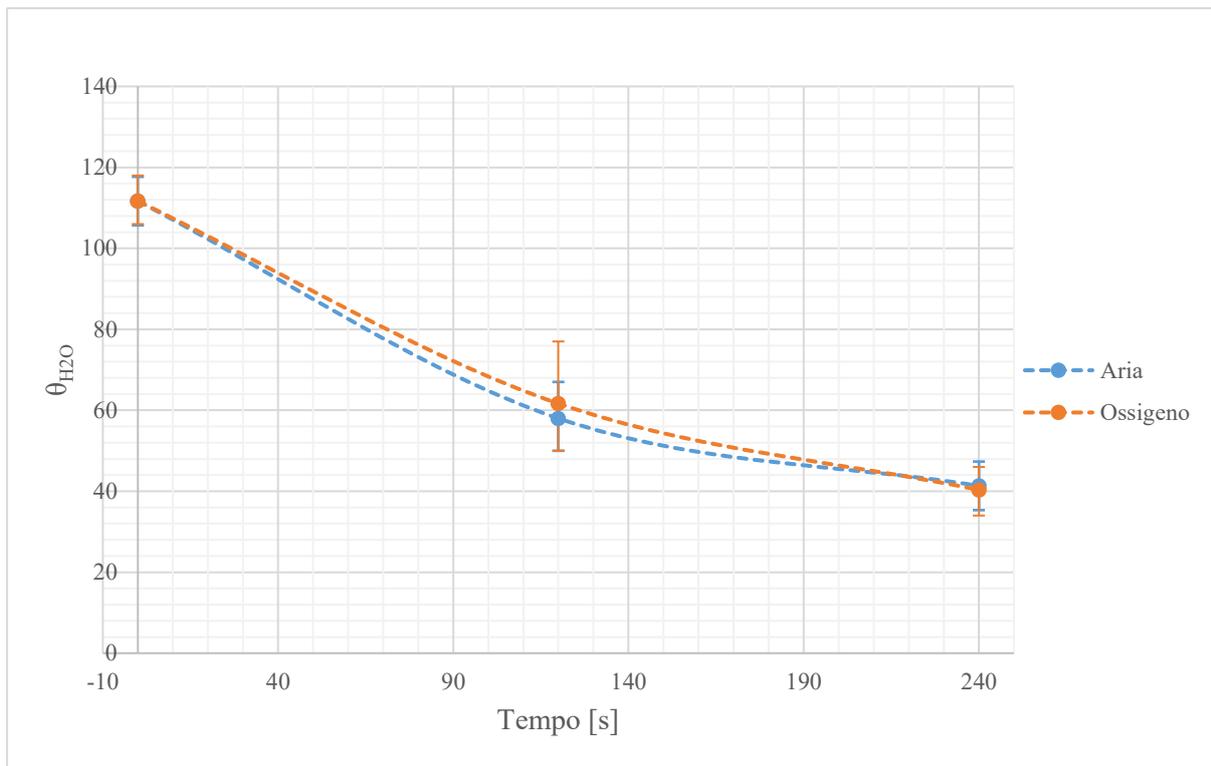


Figura 40 Confronto tra le misure di angolo di contatto eseguite su GTR trattato con plasma a ossigeno e ad aria a 100 W, al variare del tempo di permanenza nel reattore

In Figura 41 è invece riportato un confronto tra gli spettri ottenuti. Le bande di assorbimento dei campioni sono stati sovrapposti e confrontati; l'analisi spettroscopica conferma i precedenti risultati ottenuti, infatti si osserva che le differenze tra i picchi dei due spettri sono minime.

Sulla base degli studi eseguiti si può dunque affermare che, per una potenza di 100 W, l'utilizzo di un plasma a ossigeno puro non mostra particolari vantaggi.

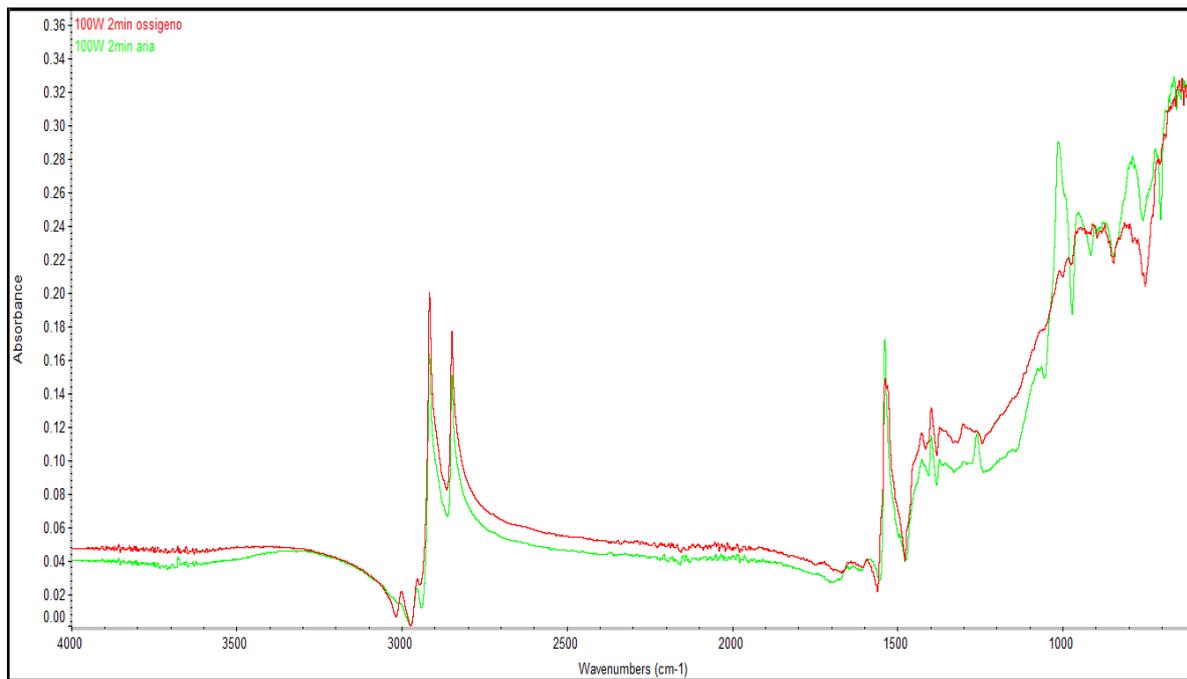


Figura 41 Confronto tra gli spettri ottenuti da GTR trattato con plasma ad aria (verde) e ossigeno (rosso), a 100 W per 120 s

3.3 Prove di rivestimento con lattice dei campioni di GTR trattati plasma

In seguito all'analisi delle condizioni di processo dei trattamenti al plasma, sono stati preparati dei campioni di GTR rivestiti con lattice di gomma, al fine di valutare l'efficacia dei trattamenti eseguiti nel migliorare l'adesione tra il substrato e il coating. Sulla base de risultati ottenuti nella precedente sezione si è scelto di eseguire trattamenti con plasma ad aria a 150 W per 240 s con movimentazione dei granuli nella camera di reazione dopo 120 s, a metà del trattamento.

3.3.1 Analisi microscopica

I campioni di GTR mostrati in Figura 42 sono stati preparati rivestendo con il lattice SBR vinilpiridinico i granuli trattati con plasma ad aria per 240 s con movimentazione intermedia a 100 W. La Figura 43 mostra gli ingrandimenti della superficie del coating. Si nota che il rivestimento non è uniforme e il grado di ricoprimento della gomma non è completo.

L' inadeguata morfologia del rivestimento può in parte essere stata causata dalla modalità di preparazione, eseguita manualmente senza l'ausilio di un sistema di movimentazione. Si può comunque notare che il ricoprimento dei granuli trattati plasma risulta essere migliore.

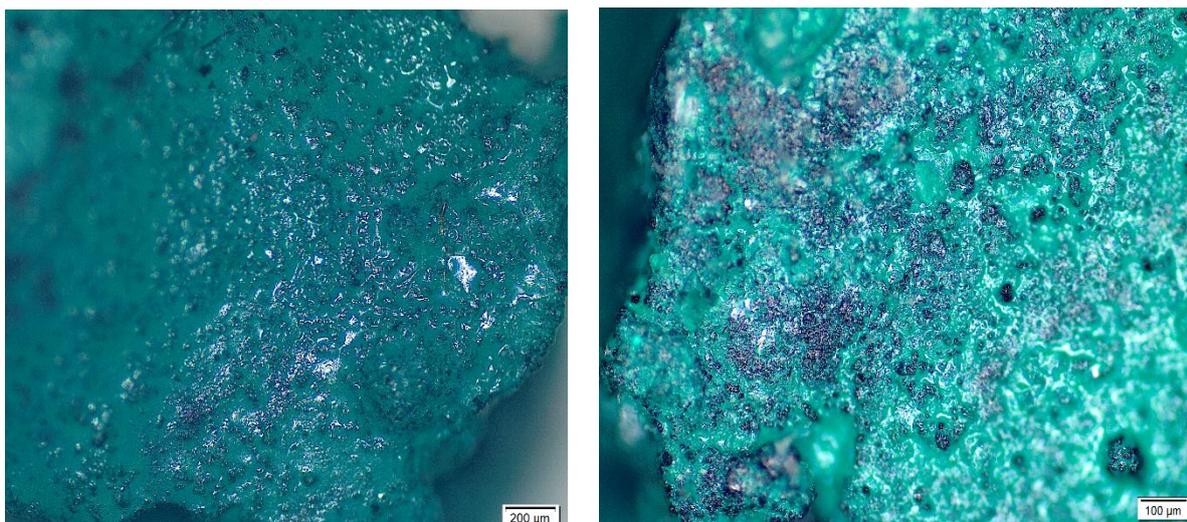


Figura 42 Ingrandimento della superficie di granuli di GTR rivestiti con lattice SBR vinilpiridinico. A destra l'immagine del GTR vergine, a sinistra del granulo trattato plasma.

Anche nella vista in sezione si osserva un miglior comportamento dei granuli trattati: in Figura 43 il film di rivestimento sul granulo vergine è pressoché invisibile, mentre si distingue un film ben adeso alla superficie sul granulo trattato al plasma.

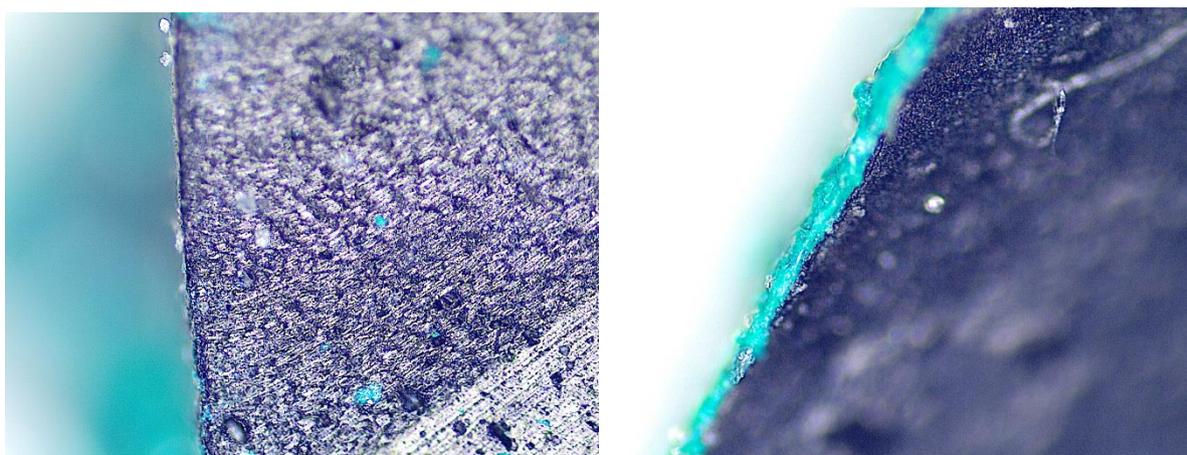


Figura 43 Vista in sezione dei granuli rivestiti con lattice SBR vinilpiridinico. A destra l'immagine del granulo trattato plasma, a sinistra del GTR vergine.

Altri campioni di GTR, sottoposti al medesimo trattamento di modificazione superficiale con plasma ad aria, sono stati rivestiti con il lattice SBR carbossilato; i granuli sono stati analizzati in sezione al SEM (Figura 44) e sono stati confrontati con i granuli di gomma nobilitata attualmente in commercio (Figura 45), rivestiti quindi in poliuretano. Ad alcuni di questi campioni in fase di preparazione è stato aggiunto del talco, con lo scopo di minimizzare la formazione di agglomerati e migliorare l'uniformità del coating (Figura 46).

Sottile film di rivestimento

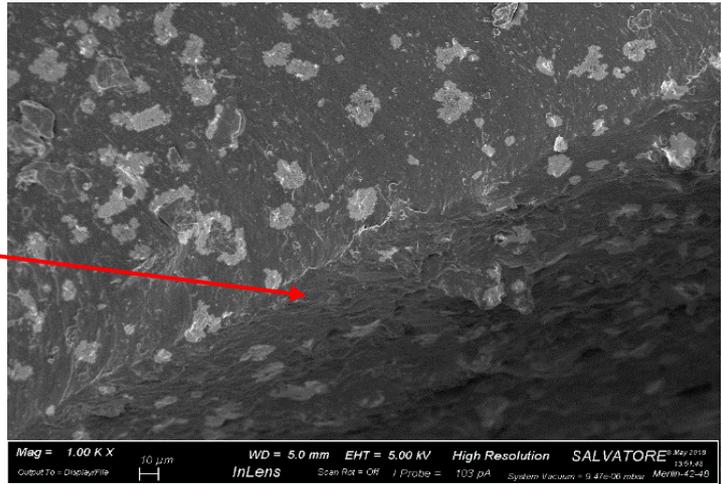
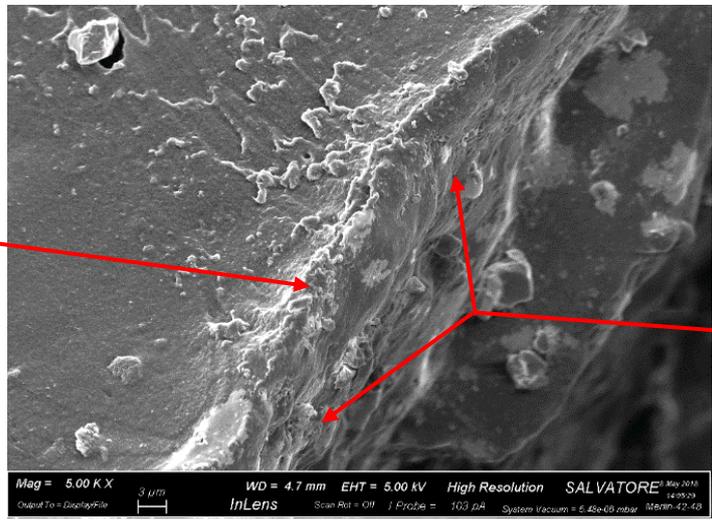


Figura 44 Vista in sezione al SEM di un granulo trattato plasma, rivestito con lattice SBR carbossilato

Punto di distacco



Film di rivestimento

Figura 45 Vista in sezione al SEM di un granulo commerciale di gomma nobilitata, rivestito con poliuretano

Rivestimento frastagliato a causa del talco

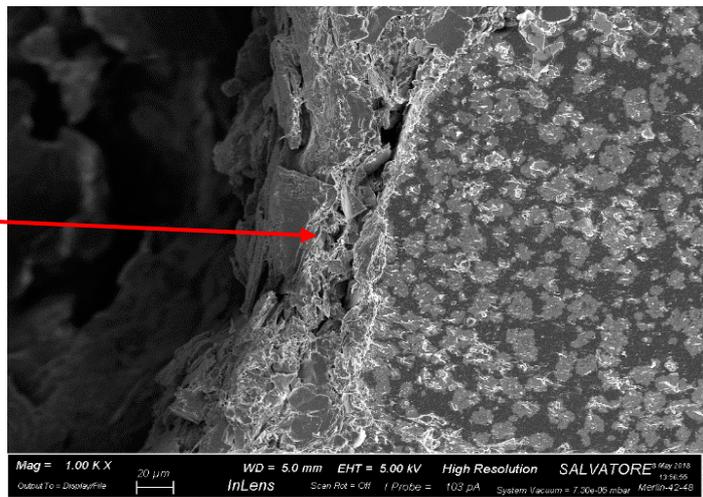


Figura 46 Vista in sezione al SEM di un granulo trattato plasma, rivestito con lattice SBR carbossilato, con l'aggiunta di talco in fase di preparazione

Il coating del campione rivestito con poliuretano risulta essere continuo e perfettamente coprente, ma in alcuni punti dell'interfaccia GTR-rivestimento si osserva un distacco: durante l'esame al SEM si è potuto osservare che è stato lo strumento stesso a deteriorare il campione, infatti prima di aumentare il grado di ingrandimento il coating risultava essere ben adeso e si è staccato in seguito.

La morfologia del coating SBR sul granulo trattato plasma è uniforme e si può dedurre che l'adesione del film sia buona in quanto, diversamente da ciò che si è verificato sul granulo commerciale, il fascio di elettroni generato dallo strumento colpendo il film non ne ha provocato il distacco. Dall'analisi eseguita si evince quindi che il poliuretano genera un rivestimento non particolarmente adeso ma molto resistente, che forma una vera e propria capsula protettiva intorno al granulo; il lattice SBR su granuli trattati plasma è invece in grado di aderire meglio alla superficie del granulo, formando però un film più sottile e meno resistente.

In Figura 46 si osserva che la presenza di talco ha causato la formazione di un rivestimento molto frastagliato e irregolare, motivo per cui si è scelto di non utilizzarlo nelle successive prove.

Il comportamento del coating è stato poi osservato su una superficie più estesa, rivestendo delle lastre ottenute da granuli pressati e trattate con plasma ad aria per 180 s a 150 W. Il coating è a base di lattice SBR carbossilato. Le lastre sono state esaminate al microscopio ottico in superficie e in sezione (superfici di frattura ottenute dopo immersione in N₂ liquido).

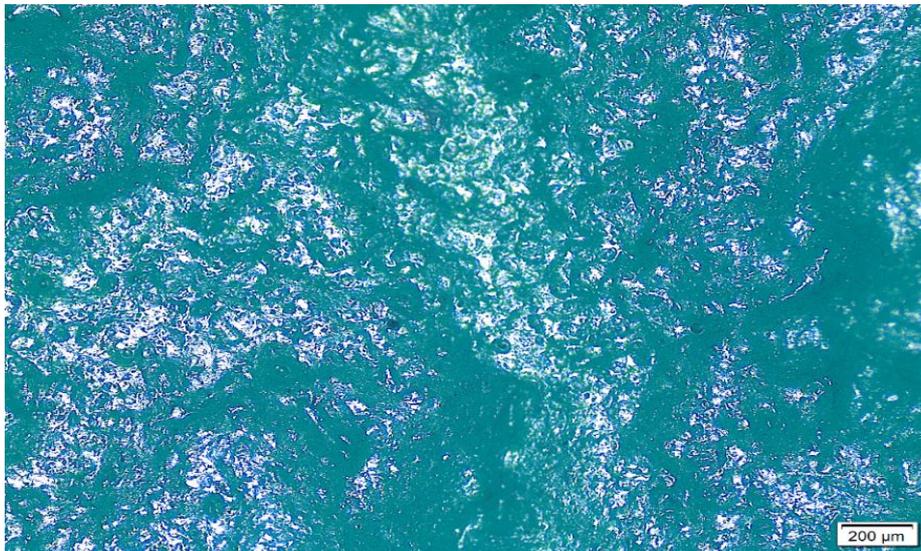


Figura 47 Superficie della lastra di GTR trattata con plasma, rivestita con lattice SBR carbossilato



Figura 48 Superficie della lastra di GTR vergine rivestita con lattice SBR carbossilato

La superficie della lastra trattata con plasma risulta essere completamente ed uniformemente coperta (Figura 47), il campione vergine (Figura 48) mostra invece delle zone non ricoperte di forma sferica, che si formano quando si ha una bagnabilità della superficie non buona; infatti quando la tensione superficiale del solido è molto minore della tensione superficiale del liquido, il liquido tende a rimanere aggregato.

In Figura 49 e Figura 50 sono riportate le immagini dell'interfaccia GTR-rivestimento delle lastre di GTR: si osserva che il lattice SBR carbossilato forma un coating ben adeso in entrambi i campioni, anche se il film sul campione non trattato plasma risulta essere più sottile.

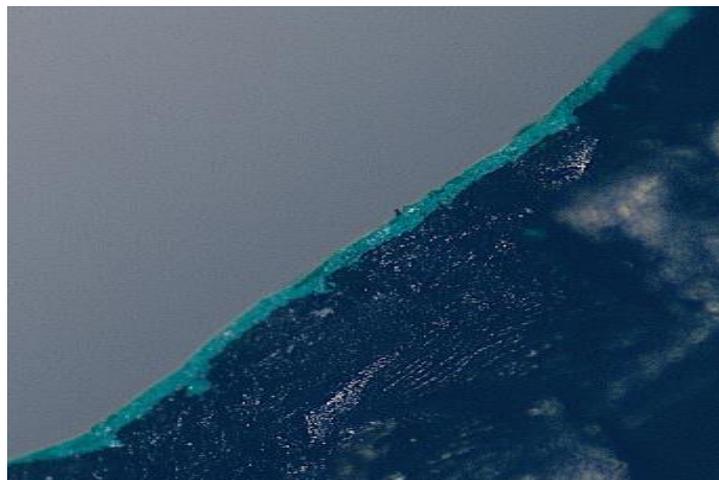


Figura 49 Sezione della lastra di GTR vergine rivestita con lattice SBR carbossilato

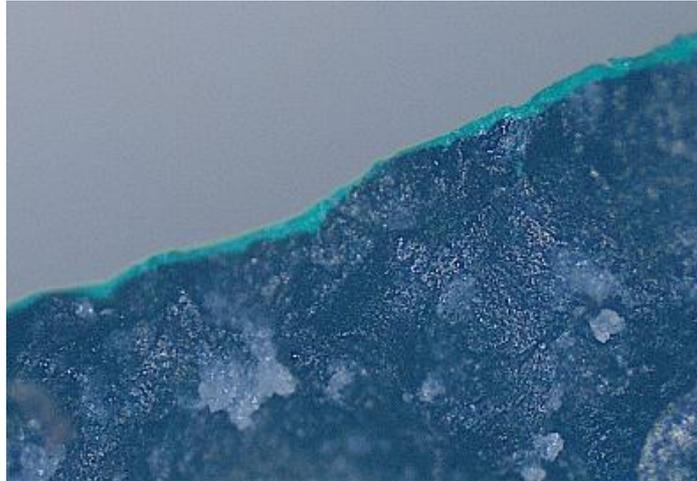


Figura 50 Sezione della lastra di GTR trattata al plasma rivestita con lattice SBR carbossilato

3.3.2 Verifiche dell'adesione del coating sul GTR

Le prove riportate in seguito hanno lo scopo di valutare in maniera diretta se il trattamento plasma produce un aumento delle forze di adesione tra coating e substrato di GTR. La prova di strappo con nastro adesivo è stata eseguita su lastre di GTR, una trattata al plasma a 150 W per 180 s e una vergine, rivestite con coating SBR carbossilato; su ogni campione sono stati eseguiti due test paralleli.

Le superfici ottenute dopo il test sono state analizzate e sono visibili in Figura 51:



Figura 51 Confronto delle lastre di GTR rivestite con lattice SBR carbossilato lo strappo con nastro adesivo. A destra il campione vergine e a sinistra il campione di GTR trattato plasma.

Le porzioni nere sui campioni rappresentano la quantità di rivestimento che il nastro adesivo è riuscito a strappare dalla superficie; sulla destra è stato posizionato il nastro utilizzato su cui è ben visibile il coating rimosso. In basso è riportato il campione di GTR vergine, in cui si è osservato un distacco del coating superiore al 50 % della superficie ricoperta con il nastro; in alto invece si nota come il campione trattato plasma abbia resistito meglio, infatti sono state rimosse solo piccolissime porzioni del coating. Anche quest'ultima prova ha dimostrato un netto miglioramento delle forze di adesione che si ottiene eseguendo un trattamento al plasma sul GTR.

La prova di immersione è stata eseguita su lastre di GTR sottoposte al medesimo trattamento; dopo 48 ore di immersione in acqua la superficie dei campioni è stata esaminata. Non si è osservato un netto distacco del rivestimento dalla superficie, che in prima analisi è sembrato essere perfettamente integro in entrambi i campioni. Con l'ausilio di una pinzetta è stata delicatamente strofinata la superficie del coating su entrambe le lastre e si è così riscontrato un differente comportamento: il campione trattato plasma è rimasto intatto, al contrario il film di rivestimento della lastra non trattata si è sgretolato (Figura 52).

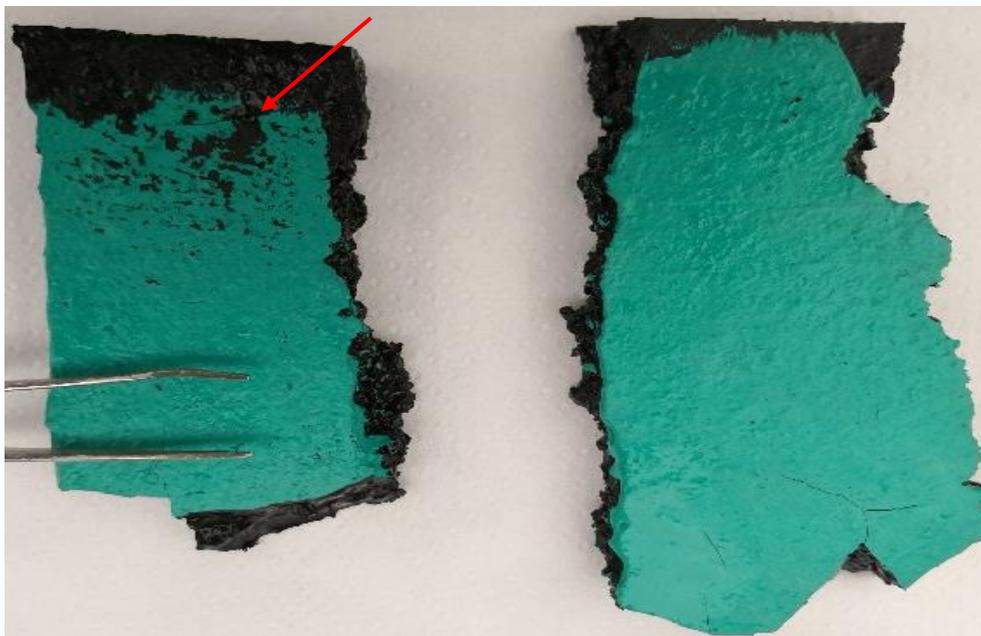


Figura 52 Confronto delle lastre di GTR rivestite con lattice SBR carbossilato dopo la prova di immersione. A destra il campione trattato plasma e a sinistra il campione di GTR vergine.

I campioni preparati e sottoposti a test di immersione in acqua hanno quindi mostrato un comportamento differente: il campione trattato plasma ha resistito meglio alla prova, dimostrando dunque l'efficacia del processo di modificazione superficiale eseguito.

Questi schemi di reazione sono semplificati, possono avvenire molte altre reazioni tra i gruppi alcossi tra loro, o ulteriori reazioni come quelle presedenti.

Le variabili che influenzano i trattamenti sono molteplici:

- tipologia di alcossisilano
- concentrazione della soluzione
- tempo di permanenza dei granuli in soluzione
- temperatura
- rapporto GTR/soluzione
- presenza di un catalizzatore acido
- grado di ossidazione superficiale del GTR

Nel nostro studio preliminare sono stati impiegati due alcossisilani, il 3-aminopropil-trietossisilano (APTES) e il tetra-etossisilano (TEOS), scegliendo poi gli altri parametri sulla base degli esiti di precedenti studi del gruppo di ricerca.

Il primo alcossisilano testato è l'APTES e i granuli di GTR sono stati immersi nel liquido puro. Si è scelto di eseguire la silanizzazione su granuli trattati con plasma ad aria 150 W per 240 s con movimentazione dei granuli nella camera di reazione dopo 120 s, a metà del trattamento. Sono stati eseguiti test di immersione nel liquido per tempi di 2, 4, e 6 ore. Al termine delle prove nessuno dei campioni ha mostrato variazioni, né in bagnabilità né in spettroscopia ATR. È stato quindi scelto di cambiare tipologia di silano.

Sono state eseguite altre prove utilizzando il tetra-etossisilano in soluzione alcolica sui granuli trattati plasma, con concentrazioni varie a partire dal liquido puro fino ad arrivare al 4 % v/v.

Per valutare l'efficacia dei trattamenti sono state eseguite misure FTIR-ATR, ed è stata monitorata la variazione della banda a 1070 cm^{-1} , frequenza di vibrazione del gruppo funzionale O-Si-O [43]. In Figura 53 si osserva inoltre l'abbassamento delle bande di assorbimento relative ai legami CH.

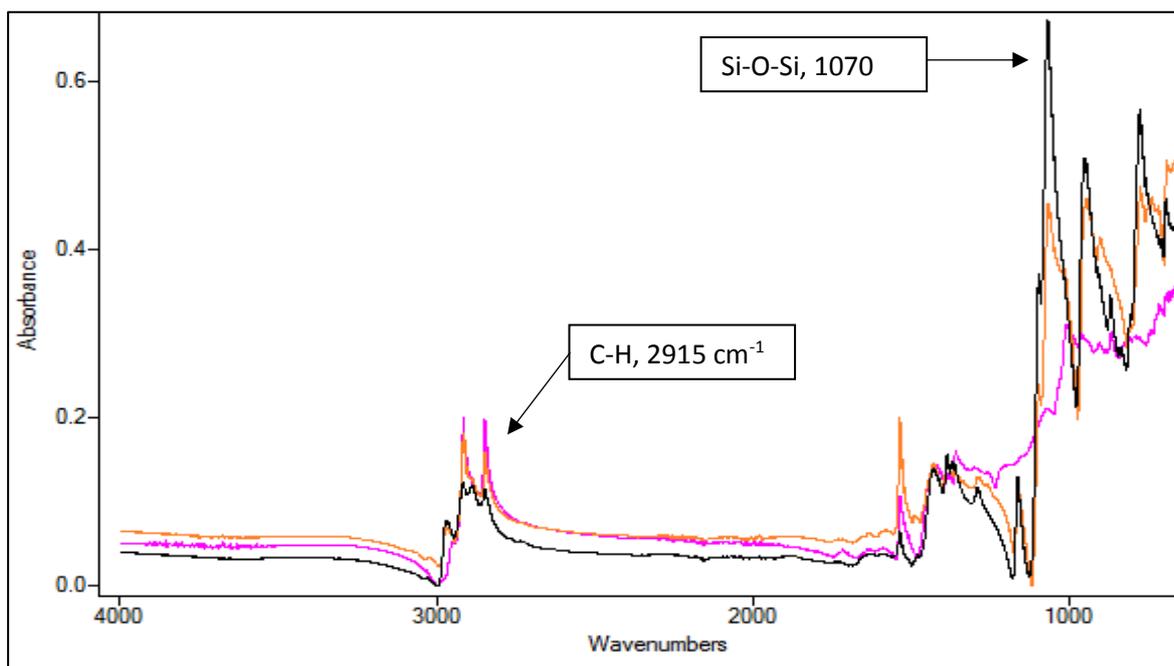


Figura 53 Confronto tra gli spettri di un granulo di GTR vergine (viola) e GTR immerso in TEOS al 100% per 1 ora (arancione) e 4 ore (nero)

I risultati ottenuti in termini di assorbanza della banda a 1070 cm^{-1} dei campioni di GTR trattati precedentemente con plasma e poi con TEOS sono riportati in Figura 54:

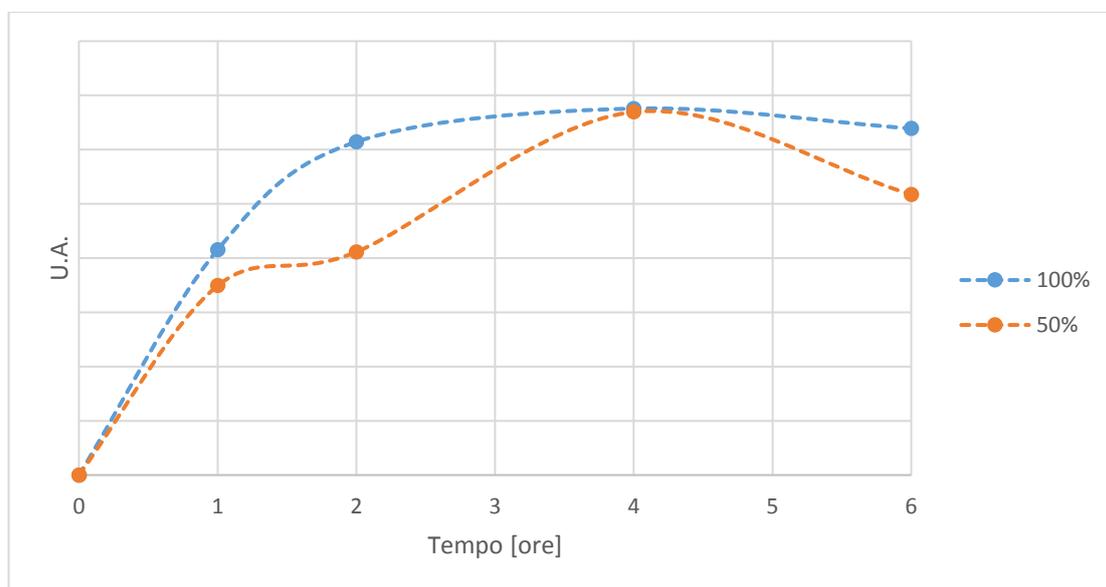


Figura 54 Variazione del picco a 1070 cm^{-1} su GTR trattato plasma e silanizzato con TEOS al 100% e al 50% v/v

Dalle curve si osserva che la silanizzazione causa una crescita dell'intensità della banda relativa ai gruppi Si-O-Si: l'intensità della banda aumenta con la concentrazione della soluzione di

TEOS e con il tempo di permanenza. Per concentrazioni inferiori al 50% la banda di assorbimento a 1070 cm^{-1} non è stata rilevata. In seguito sono state fatte delle prove su campioni non trattati al plasma, con l'utilizzo di catalisi acida per acido cloridrico, per favorire la reazione. Per valutare l'effetto del catalizzatore acido e del pretrattamento del granulo con plasma sono state eseguite delle misure di angolo di contatto con acqua su diversi campioni sottoposti a trattamento plasma e vergini, silanizzati con TEOS al 4% v/v per tempi crescenti. I risultati ottenuti sono riportati in Figura 55.

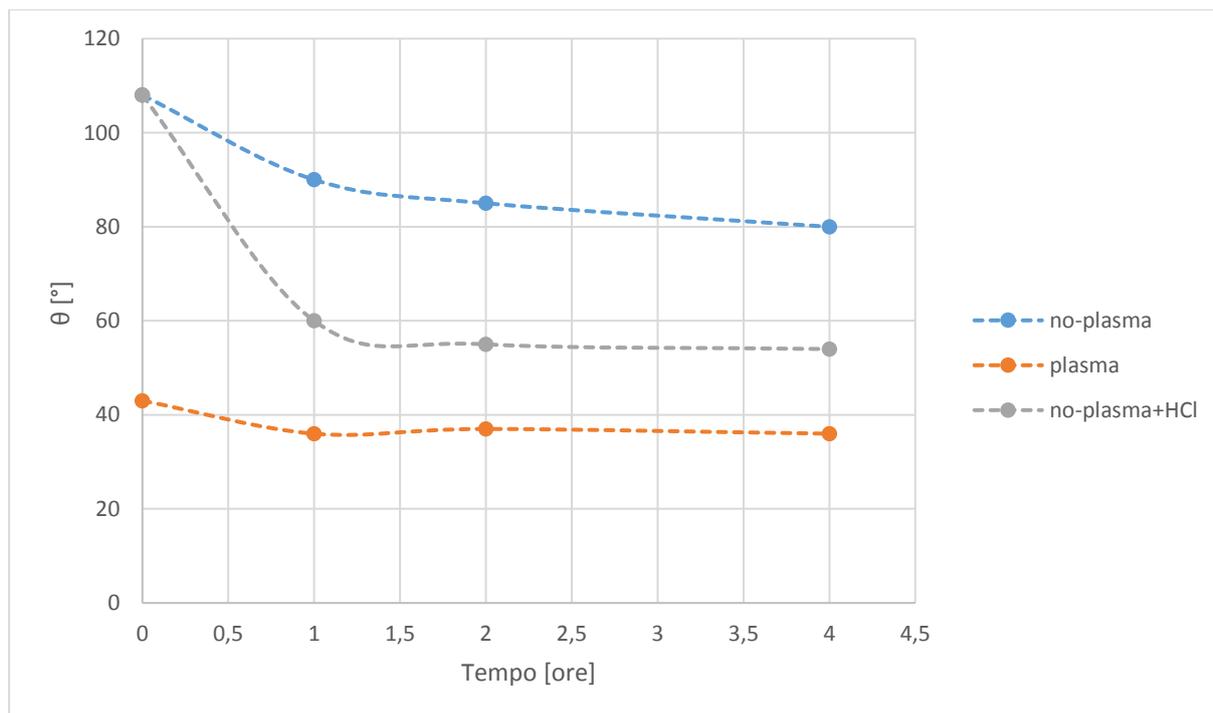


Figura 55 Confronto tra le misure di angolo di contatto su GTR trattato plasma e vergine, silanizzati con TEOS al 4%

La bagnabilità dei granuli pretrattati con plasma è variata poco in seguito alla silanizzazione e presenta un valore quasi costante di angolo di contatto. Essendo la superficie del GTR bagnabile già in partenza grazie al trattamento plasma, non si può escludere che la silanizzazione del granulo sia avvenuta ma senza causare una variazione netta dell'angolo di contatto. I campioni di GTR vergine mostrano invece un miglioramento della bagnabilità, anche se dall'analisi spettroscopica su granuli immersi in TEOS al 4% la banda di assorbimento relativa a gruppi Si-O-Si non era visibile. Si nota che in presenza di acido cloridrico la curva ha una pendenza maggiore e dunque raggiunge più velocemente angoli di contatto più bassi: è così verificata l'efficacia della catalisi acida nell'aumentare la velocità di reazione.

3.5 Analisi dei cementi addizionati di GTR modificato con plasma o con silani

3.5.1 Setacciatura dei materiali inerti

Per l'ottenimento di campioni di cemento contenenti GTR, sono state eseguite diverse operazioni preliminari alla preparazione della miscela cementizia. Le operazioni di setacciatura del GTR e della sabbia hanno prodotto le distribuzioni granulometriche riportate in Tabella 21 e 22.

Oltre alla quantità in peso di materiale rimasto in ogni setaccio, sono stati calcolati il trattenuto parziale e il trattenuto cumulativo; teoricamente la somma delle masse trattenute da ogni setaccio dovrebbe essere uguale alla massa del materiale processato, ma questo non accade quasi mai in quanto parte del materiale può rimanere intrappolato nelle maglie dei setacci. Il trattenuto parziale indica la percentuale di materiale che resta su un setaccio rispetto alla massa totale del materiale processato:

$$T_i [\%] = 100 \cdot \frac{P_i}{\sum_{i=1}^N P_i} \quad (5)$$

Dove:

i = i -esimo setaccio;

P_i = massa di trattenuto dell' i -esimo setaccio;

N = numero di setacci.

Il trattenuto cumulativo è la percentuale di materiale trattenuto rispetto al materiale che arriva dal setaccio sovrastante:

$$TC_i [\%] = 100 \cdot \frac{\sum_{j=1}^i P_j}{\sum_{i=1}^N P_i} \quad (6)$$

Dove:

i = i -esimo setaccio;

j = j -esimo setaccio;

P_i = massa di trattenuto dell' i -esimo setaccio;

P_j = massa di trattenuto dell' j -esimo setaccio (quello sovrastante);

N = numero di setacci;

Tabella 21 Risultati ottenuti dalla setacciatura del GTR

| GTR | | | |
|----------------------|-----------------------|--------------------------------|---------------------------|
| Massa iniziale [kg] | | Massa a fine setacciatura [kg] | |
| 25 kg | | 25 kg | |
| Maglia setaccio [mm] | Massa trattenuta [Kg] | Trattenuto parziale [%] | Trattenuto cumulativo [%] |
| 4 | 0,292 | 1,163 | 1,163 |
| 3 | 14,845 | 59,118 | 60,28 |
| 2 | 7,592 | 30,234 | 90,52 |
| 1,65 | 0,296 | 1,179 | 91,69 |
| 1 | 1,888 | 7,519 | 99,21 |
| 0,5 | 0,187 | 0,745 | 99,95 |
| 0,125 | 0,008 | 0,032 | 99,98 |
| 0,063 | 0,003 | 0,012 | 100 |
| Totale | 25 Kg | 100 % | 100% |

Tabella 22 Risultati ottenuti dalla setacciatura della sabbia

| SABBIA | | | |
|----------------------|-----------------------|-------------------------------|---------------------------|
| Massa iniziale [g] | | Massa a fine setacciatura [g] | |
| 1350 g | | 1336 g | |
| Maglia setaccio [mm] | Massa trattenuta [kg] | Trattenuto parziale [%] | Trattenuto cumulativo [%] |
| 2 | 19,8 | 1,482 | 1,482 |
| 1,65 | 23,7 | 1,774 | 3,256 |
| 1 | 432,4 | 32,365 | 35,621 |
| 0,5 | 427,4 | 31,991 | 67,612 |
| 0,125 | 365,1 | 27,328 | 94,940 |
| 0,063 | 67,1 | 5,022 | 99,963 |
| <0,063 | 0,5 | 0,037 | 100 |
| Totale | 1336 | 99,963% | 100% |

La percentuale di massa persa durante la setacciatura risulta essere nulla per il GTR e minore dell'1% per la sabbia, ed è dunque ritenuta accettabile. Dalla tabella risulta che le maglie che hanno trattenuto più sabbia sono quelle corrispondenti ad un diametro di 0,5 e 1 mm; si è dunque scelto di sostituire tali frazioni di sabbia, nello specifico 15/30 della frazione di 0,5 mm e 20/35 della frazione di 1 mm, con analoghe frazioni di GTR.

3.5.2 Sostituzione dell'inerte tradizionale con GTR

Dopo la setacciatura sono state scelte le frazioni di sabbia da sostituire con i granuli di gomma; a causa della differente densità della gomma rispetto alla sabbia, è stato necessario effettuare una sostituzione in volume e non in massa.

Per la sostituzione è stato prima calcolato il volume della frazione di sabbia da sostituire

$$Volume_{sabbia} = \frac{Massa_{sabbia}}{Densità_{sabbia}} \quad (7)$$

e successivamente la massa di gomma corrispondente al medesimo volume

$$Massa_{gomma} = Volume_{sabbia} \cdot Densità_{gomma} \quad (8)$$

La densità è stata calcolata pesando i materiali all'interno di cilindri di volume noto ($3,07 \text{ cm}^3$) e dividendo il volume per la massa misurata; è stata fatta un'approssimazione nel trascurare il volume di vuoto presente tra i granuli.

Le densità dei materiali calcolate sono riportate in Tabella 23:

Tabella 23 Valori di densità della sabbia e del GTR calcolati

| | |
|------------------------------------------|------|
| Densità sabbia [kg/m³] | 1,63 |
| Densità GTR [kg/m³] | 0,42 |

Come previsto i valori di densità dei materiali sono molto differenti, motivo per il quale si è deciso di effettuare una sostituzione dei granuli su base volumica e non in peso. Tutti i provini sono stati realizzati con sostituzione della sabbia con granuli di GTR nelle quantità riportate in Tabella 24; si nota che, ha causa della minor densità della gomma, la massa necessaria ad occupare pari volume risulta essere molto minore.

Tabella 24 Sostituzione eseguita nelle malte di cemento modificate

| Diametro [mm] | Sabbia trattenuta [g] | Massa di GTR da sostituire [g] |
|----------------------|------------------------------|---------------------------------------|
| 0,5 | 432 | 201,7 |
| 1 | 427 | 268 |

3.5.3 Preparazione dei provini

Sono stati preparati i provini, dunque sono stati miscelati acqua, cemento e inerti con sostituzione di GTR alla sabbia nelle frazioni calcolate. Con l'operazione di casseratura sono stati generati tre provini identici per ogni tipologia di malta e dopo i 30 giorni di maturazione sono stati sottoposti ai test di flessione e compressione. Ad ogni tipologia di malta è stata associato un codice di riconoscimento sulla base della tipologia di cemento utilizzato, Portland (P) o Solfoalluminoso (SA), un numero che indica la tipologia di sostituzione eseguita (1 solo sabbia, 2 sostituzione con GTR vergine, 3 sostituzione con GTR trattato plasma, 4 sostituzione con GTR silanizzato) e le lettere A, B e C assegnate ai tre provini identici.

3.5.4 Prove di Flessione e Compressione

Dopo la maturazione dei provini sono stati eseguiti i test di flessione e compressione secondo norma UNI-EN 196 [39]; nella prova di flessione il provino tende a rompersi in due parti all'incirca uguali, su cui vengono successivamente eseguite le prove di compressione. Per ogni malta sono stati preparati tre campioni, le prove di flessione sono state dunque tre, una per provino, mentre le prove di compressione sono state due per ogni provino, quindi un totale di sei prove per ogni tipologia di cemento. Dai risultati ottenuti dalle prove di flessione sono state costruite le curve di carico-spostamento il cui andamento tipico è rappresentato in Figura 56; si osserva che le curve dei provini di cemento modificato con GTR hanno valori di massimo inferiori e un successivo calo della tensione più graduale.

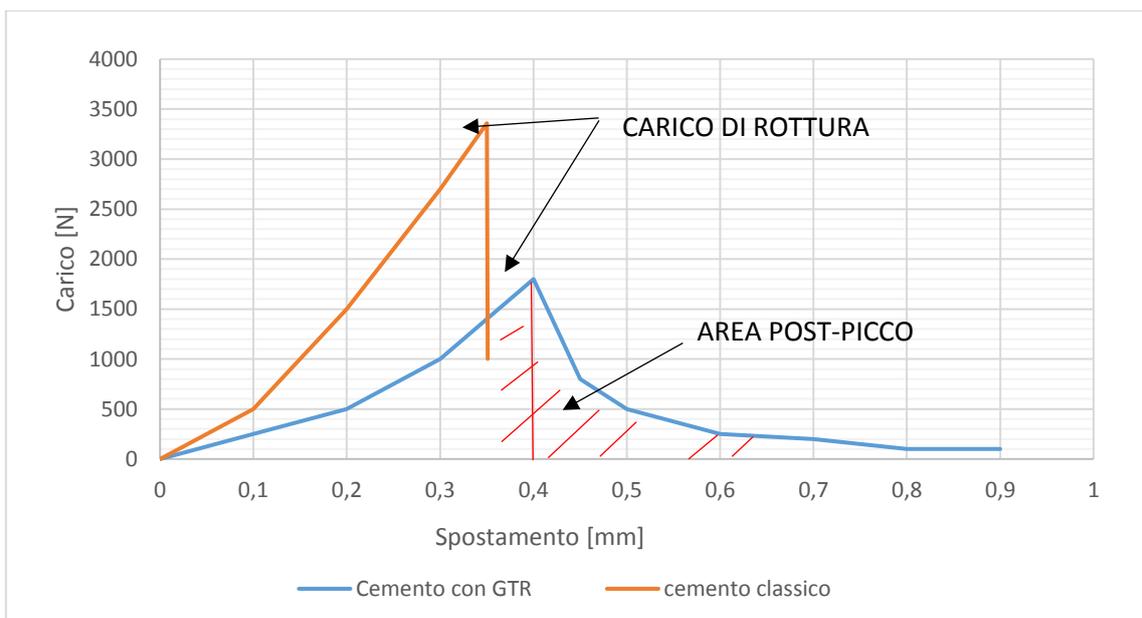


Figura 56 Andamento tipico delle curve di carico-spostamento ottenute da prove di flessione su provini di cemento.

I risultati ottenuti dalle prove di flessione sono riportati in Tabella 25, i parametri valutati sono il carico di rottura e l'area post-picco.

Tabella 25 Risultati ottenuti dalle prove di flessione

| Provino | Carico di rottura [kN] | | | Area post picco [mm ²] | | |
|---------|------------------------|--------|--------|------------------------------------|--------|--------|
| | A | B | C | A | B | C |
| P1 | 3,358 | 3,267 | 3,497 | 0,0121 | 0,0159 | 0,016 |
| P2 | 1,46 | 1,559 | 1,412 | 0,025 | 0,034 | 0,110 |
| P3 | 1,483 | 1,851 | 1,299 | 0,01 | 0,005 | -0,001 |
| P4 | 1,62 | 1,7 | 1,675 | 0,029 | 0,027 | 0,015 |
| SA1 | - | 4,6613 | 3,4387 | - | 0,019 | 0,002 |
| SA2 | 2,02 | 1,7015 | 1,8307 | 0,020 | 0,026 | 0,021 |
| SA3 | 1,9017 | 2,1660 | 1,8121 | 0,022 | 0,018 | 0,022 |
| SA4 | 1,98 | 1,8923 | 1,8634 | 0,019 | 0,023 | 0,016 |

In Figura 57 è riportata l'immagine in sezione dei provini al termine della prova di flessione: si nota che i granuli posti nella sezione in cui il provino si è rotto non si sono spezzati né deformati, ma sono invece rimasti attaccati ad una delle due parti. Questo fenomeno è il motivo per cui la resistenza meccanica dei provini è danneggiata dalla presenza dei granuli; infatti la gomma non è sufficientemente legata alla matrice cementizia e origina debolezza strutturale da cui partono le cricche.



Figura 57 Sezione di frattura dei provini di cemento modificato con GTR

In Figura 58 sono analizzati e confrontati i valori medi di carico di rottura ottenuti dalle prove di flessione.

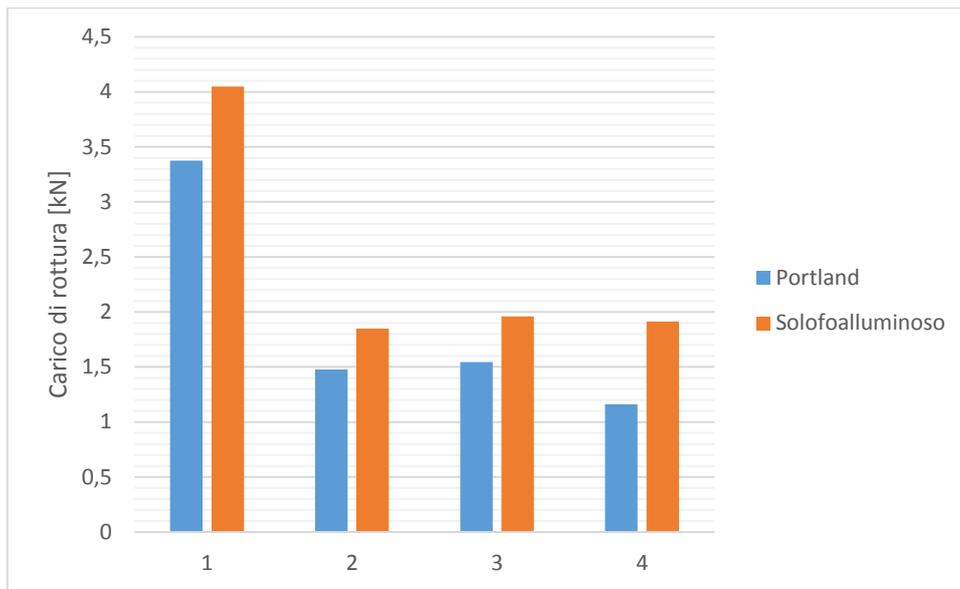


Figura 58 Confronto tra i valori di carico di rottura ottenuti dalle prove di flessione dei provini in cemento Portland e Solfoalluminoso

Dai grafici si nota come il carico di rottura dei provini in cui è stata effettuata la sostituzione cali drasticamente. Si osserva che i provini in cemento Solfoalluminoso hanno carico di rottura superiore rispetto a quelli preparati con cemento Portland; nonostante ciò si osserva che il comportamento in relazione alle diverse tipologie di sostituzione è circa lo stesso. Diversamente dalle aspettative, si nota che anche i provini in cui sono stati inseriti i granuli sottoposti a trattamenti superficiali mostrano una bassa resistenza agli sforzi di flessione; si vede un leggero miglioramento del valore di carico di rottura rispetto ai provini in cui è presente il GTR vergine, ma i valori risultano essere comunque inaccettabili per l'utilizzo in applicazioni strutturali. In Figura 59 sono invece presentati i valori di area post-picco calcolati.

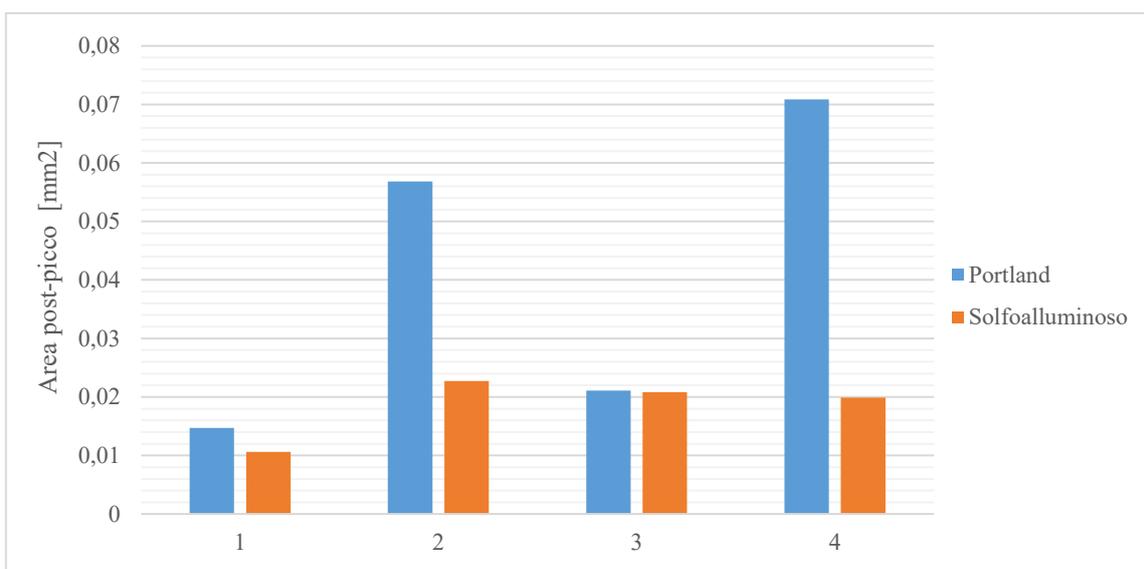


Figura 59 Confronto tra i valori di area post-picco calcolati dalle prove di flessione dei provini in cemento Portland e Solfoalluminoso

Come atteso l'area post picco presenta valori molto maggiori nei provini in cui è stata fatta la sostituzione; i risultati delle prove di flessione hanno quindi verificato che la presenza di gomma all'interno della matrice cementizia permette di avere una migliore dissipazione plastica degli sforzi. Anche in questo caso i trattamenti eseguiti non hanno avuto alcuna efficacia; al contrario i provini contenenti granuli modificati hanno mostrato in alcuni casi una plasticità inferiore rispetto a quelli contenenti il GTR vergine.

In Figura 60 è rappresentato l'andamento tipico delle curve di carico- spostamento ottenute dalle prove di compressione: si nota l'abbassamento del massimo della curva nei provini di cemento in cui la sabbia è stata parzialmente sostituita con GTR.

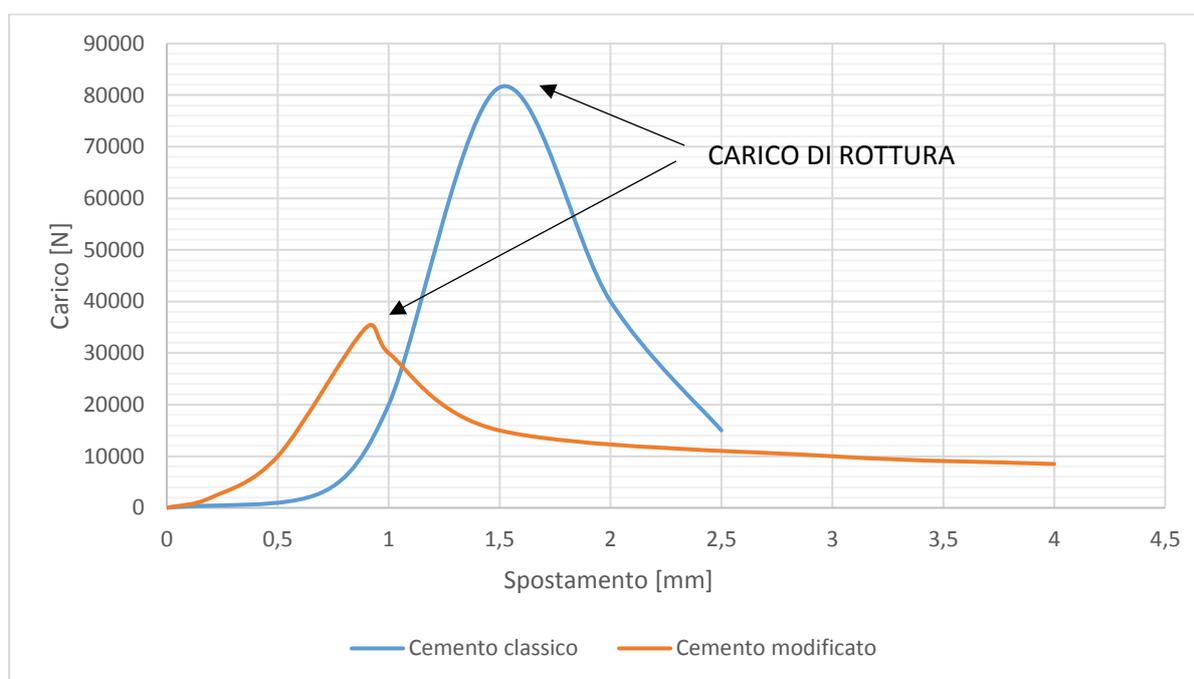


Figura 60 Andamento tipico delle curve di carico-spostamento ottenute dalle prove di compressione su provini di cemento

Sono stati calcolati i valori medi di stress a rottura $[N/mm^2]$ dei provini e in Tabella 26 sono riportati i risultati ottenuti.

Tabella 26 Risultati delle prove di compressione sui provini di cemento

| PROVINO | Stress a rottura [MPa] | | |
|---------|------------------------|--------|--------|
| | A | B | C |
| P1 | 51,209 | 55,757 | 54,132 |
| | 55,335 | 53,592 | 53,804 |
| P2 | 21,018 | 19,243 | 19,183 |
| | 20,657 | 19,619 | 19,296 |
| P3 | 20,956 | 20,443 | 21,028 |
| | 20,906 | 21,013 | 20,659 |
| P4 | 20,972 | 20,033 | 20,810 |
| | 21,218 | 15,997 | 19,42 |
| SA1 | 59,691 | 59,206 | 59,002 |
| | 60,163 | 59,502 | 58,911 |
| SA2 | 23,604 | 20,836 | 22,891 |
| | 21,489 | 21,374 | 20,575 |
| SA3 | 22,255 | 23,685 | 21,085 |
| | 22,737 | 23,733 | 21,888 |
| SA4 | 23,751 | 23,478 | 24,909 |
| | 23,467 | 23,146 | 23,565 |

I valori ottenuti dalla stessa tipologia di cemento sono stati mediati e i risultati ottenuti sono riportati in Figura 61; anche in questo caso il carico di rottura decresce, arrivando ad assumere valori tre volte più piccoli rispetto al provino contenente solo sabbia, con miglioramenti minimi nei campioni con granuli modificati. Le prove di compressione confermano quindi l'inefficacia dei trattamenti eseguiti sul GTR nel migliorare le proprietà meccaniche dei cementi modificati.

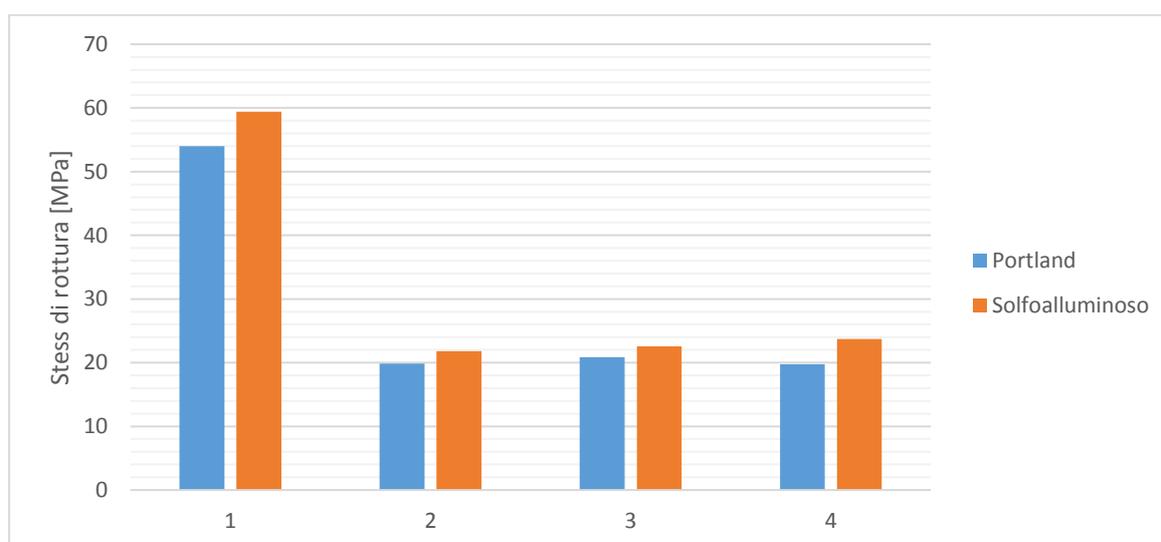


Figura 61 Confronto tra i valori di carico di rottura ottenuti dalla prove di compressione dei provini in cemento Portland e cemento Solfoalluminoso

CONCLUSIONI

In questo lavoro sono state analizzate tecniche di modificazione superficiale (trattamento al plasma e silanizzazione) di granuli da pneumatico a fine vita (GTR) ed è stata verificata la loro efficacia in due applicazioni differenti, il rivestimento di granuli con coating di lattice SBR e l'utilizzo come materiale inerte nelle malte di cemento.

L'ossidazione superficiale del granulo con trattamenti al plasma è stata studiata al variare della potenza e del tempo di permanenza, in presenza di aria o ossigeno puro. Con l'ausilio di misure di angolo di contatto e spettroscopia FTIR-ATR si è potuto stabilire che con potenze superiori a 100 W e tempi di permanenza superiori a 60 s si ottiene una buona ossidazione superficiale del granulo, con angoli di contatto con acqua che scendono fino a 35 gradi; è stato inoltre osservato che al crescere della potenza e del tempo di permanenza l'efficacia dei trattamenti aumenta in maniera non lineare, con andamenti di tipo asintotico. Si è dimostrato che l'utilizzo di aria o ossigeno puro nei trattamenti a 100 W non comporta alcuna differenza; lo stesso comportamento per potenze superiori resta da verificare in studi successivi. Rimane inoltre da verificare se la modificazione superficiale abbia un effetto permanente o se con il passare del tempo il GTR abbia la tendenza a tornare nel suo stato originario.

La silanizzazione del granulo avviene con l'utilizzo di tetra-etossisilano, mentre risulta inefficace con l'utilizzo di 3-aminopropil-tri-etossisilano. La spettroscopia FTIR-ATR ha dimostrato un buon grado di silanizzazione della superficie dei granuli vergini per concentrazioni di TEOS del 4% v/v in pH acido e tempi di immersione di 1 ora.

È stata eseguita un'analisi morfologica dei granuli rivestiti, che sono stati guardati al microscopio ottico in superficie e in sezione; si è stabilito che un lattice stirene-butadiene carbossilato, forma un film di rivestimento uniforme e adeso alla superficie del granulo dopo trattamento al plasma. I granuli trattati plasma (150 W, 240 s) e rivestiti con lattice SBR carbossilico sono stati esaminati al SEM: dalle immagini osservate la qualità e l'adesione dei campioni preparati sono confrontabile con quelle dei granuli commerciali, ma lo spessore del film risulta essere inferiore.

L'efficacia del trattamento al plasma nel migliorare l'adesione tra substrato di GTR e rivestimento in lattice SBR è stata dimostrata dai test di immersione e di strappo con nastro adesivo, eseguiti su lastre ottenute per compressione dei granuli. I campioni trattati a 150 W e 180 s hanno resistito ad entrambi i test senza quasi subire deterioramento, diversamente dai campioni vergini (senza modificazioni) in cui il coating ha ceduto.

I provini di cemento in cui la sabbia è stata parzialmente sostituita con granuli di GTR hanno mostrato un forte calo delle prestazioni meccaniche. Il carico di rottura in flessione si è dimezzato nei provini contenenti il GTR passando da 4 kN a 2 kN; anche la resistenza alla compressione è notevolmente peggiorata raggiungendo valori di 20 MPa, tre volte più piccoli rispetto ai provini in cui è stata inserita solo sabbia. L'area post picco ha invece dimostrato che i provini contenenti GTR sono in grado di dissipare plasticamente le sollecitazioni. Sono stati sottoposti a flessione e compressione anche provini in cui la sostituzione dell'inerte è stata fatta con granuli trattati con plasma ad aria (150 W, 240 s) o con GTR silanizzato (4% TEOS, pH acido). I risultati delle prove hanno mostrato l'inefficacia dei trattamenti eseguiti nel migliorare le proprietà meccaniche del cemento modificato, infatti i valori ottenuti sono dello stesso ordine dei provini contenenti granuli di GTR vergine. In uno studio futuro saranno testati provini in cui la sostituzione di sabbia è effettuata in diverse percentuali e per differenti granulometrie, in modo tale da poter stabilire se ci siano delle condizioni ottimali di sostituzione per cui le proprietà meccaniche calino il meno possibile.

RINGRAZIAMENTI

A conclusione del lavoro svolto desidero ringraziare le persone che hanno contribuito alla stesura della tesi. Ringrazio in primo luogo la professoressa Roberta Bongiovanni che mi ha seguito e guidato durante tutto il percorso di ricerca, dimostrando grande professionalità e disponibilità. Ringrazio inoltre la dr. Alessandra Vitale, la dr. Sara Dalle Vacche e tutti i ragazzi del gruppo Polimeri per l'aiuto nell'attività di laboratorio e per i consigli ricevuti. Ringrazio l'associazione ETRA nelle figure di Ettore Musacchi e Bruno Marabotto per aver fornito il materiale utilizzato e l'azienda Rescom per la collaborazione nell'attività di ricerca. È inoltre doveroso rivolgere la mia gratitudine alla mia famiglia, che mi ha sostenuto fin dagli inizi del mio percorso formativo; un grazie ai miei genitori, Antonella e Fabrizio, che mi hanno insegnato ad essere ambiziosa, responsabile e a raggiungere gli obiettivi preposti, e ai miei fratelli Marco e Lorenzo.

Ringrazio infine Stefano che mi è stato vicino durante questi anni universitari e che è sempre stato un punto di riferimento, sia nei momenti di gioia che in quelli di sconforto.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G.B. Sekhar, «*Proceeding of the Tyre Technology Expo*», Cologne, Germany, 2014.
- [2] <http://www.reteambiente.it/Pneumatici/>. [Consultato: 08-ago-2018].
- [3] J. Karger-Kocsis, L. Mészáros, e T. Bárány, «*Ground tyre rubber (GTR) in thermoplastics, thermosets, and rubbers*», *J. Mater. Sci.*, vol. 48, n. 1, pagg. 1–38, 2013.
- [4] Nikolay Todorov Nishovsky e Mihail Checkov Mihaylov, «*Elastomer-Based Composite Materials: Mechanical, Dynamic and Microwave Properties, and Engineering Applications*». Apple Accademic Press, Oakville : Canada, 2018.
- [5] F. Anwar e B. Musidin, «*Microwave Devulcanization of Ground Tyre Rubber (GTR)*», Tesi della "Escola Superior d'Enginyeries Industrial, Aeroespacial i Audiovisual de Terrassa" (integració EET i ETSEIAT) - Grau en Enginyeria Química, 2015.
- [6] S. Ramarad, M. Khalid, C. T. Ratnam, A. L. Chuah, e W. Rashmi, «*Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future*», *Prog. Mater. Sci.*, vol. 72, pagg. 100–140, 2015.
- [7] F. Bosello, L. Campagnolo, F. Eboli, e R. Parrado, «*Energy from waste: generation potential and mitigation opportunity*», *Climate Change, Mitigation, Energy From Waste*, vol. 14., pagg. 403-420 2012.
- [8] <https://www.pneusnews.it/2018/03/20/europa-si-recupera-il-925-dei-pneumatici-usati/>. [Consultato: 25-ago-2018].
- [9] <http://www.newgimirimpiantisrl.com/impianto.asp>. [Consultato: 08-ago-2018].
- [10] M. Sienkiewicz, K. Borzędowska-Labuda, S. Zalewski, e H. Janik, «*The effect of tyre rubber grinding method on the rubber-asphalt binder properties*», *Constr. Build. Mater.*, vol. 154, pagg. 144–154, 2017.
- [11] P. Mai, «*Materiali gommosi da riciclo per pavimentazioni sportive*», Tesi di laurea, Politecnico di Torino, 2017.
- [12] A. Kebritchi, H. Firoozifar, K. Shams, e A. Jalali-Arani, «*Effect of pre-devulcanization and temperature on physical and chemical properties of waste tire pyrolytic oil residue*», *Fuel*, vol. 112, pagg. 319–325, 2013.

- [13] V. Leuzzi, «*I trasporti in Italia*», Ambiente e informatica: problemi nuovi della società contemporanea, vol. 16., 1974.
- [14] Vahidi Siavash, Mogawer Walaa S., e Booshehrian Abbas, «*Effects of GTR and Treated GTR on Asphalt Binder and High-RAP Mixtures*», J. Mater. Civ. Eng., vol. 26, n. 4, pagg. 721–727, 2014.
- [15] M. D. Nazzal, M. T. Iqbal, S. S. Kim, A. R. Abbas, M. Akentuna, e T. Quasem, «*Evaluation of the long-term performance and life cycle costs of GTR asphalt pavements*», Constr. Build. Mater., vol. 114, pagg. 261–268, 2016.
- [16] <https://www.panorama-auto.it/info-utili/asfalti-modificati-pneumatici-pfu>. [Consultato: 25-ago-2018].
- [17] La Repubblica, «*Allarme buche, l'uso di asfalto al minimo storico*», 02-ott-2017.
- [18] H. De Vreis, «*Artificial Turf including damping material*», US patent n. 6,753,049.
- [19] B. Cheskin, «*Multi.layer infill system for synthetic grass*», US patent n. 2016/0213081 A1.
- [20] Lega Nazionale Dilettanti, «*Regolamento “LND” Standard per la realizzazione di un campo da calcio in “erba artificiale” di ultima generazione*». 2013.
- [21] <http://www.minambiente.it/pagina/normativa-0>. [Consultato: 25-ago-2018].
- [22] B. Ruffino, S. Fiore, e M. C. Zanetti, «*Environmental–sanitary risk analysis procedure applied to artificial turf sports fields*», Environ. Sci. Pollut. Res., vol. 20, n. 7, pagg. 4980–4992, 2013.
- [23] G. B. Marabotto, «*up-cycle rtms: circular economy - sports*», ETRA-ANTEL Conference Turin, Torino, 2018.
- [24] A.P. Fantilli, A. Zegna «*Le malte di cemento con inerti polimerici*», Tesi di laurea, Politecnico di Torino, 2017.
- [25] Yazdi et al.,«*A Review on Application of Waste Tire in Concrete.* » International Journal of Civil and Environmental Engineering, Vol:9, No: 12, 2015
- [26] A. P. Fantilli - «*Environmental and mechanical performances of rubber*», ETRA-ANTEL Conference Turin, Torino, 2018.

- [27] Ramarad et al., «*Waste tire rubber in polymer blends A review on the evolution, properties and future*», Progress in material science, vol 72, pagg. 100-140, 2015.
- [28] C. Carné e M. del Pilar, «*Study of compatibilization methods for high density polyethylene and ground tyre rubber : exploring new route to recycle scrap tyres*», Ph.D. Thesis, Universitat Politècnica de Catalunya, 2010.
- [29] L. Zedler, M. Przybysz, M. Klein, M. Saez, e K. Formela, «*Processing, physico-mechanical and thermal properties of reclaimed GTR and NBR/reclaimed GTR blends as function of various additives*», Polym. Degrad. Stab., vol. 143, pagg. 186–195, 2017.
- [30] R. I. N. Céspedes et al., «*Thermoplastic elastomers based on high-density polyethylene, ethylene–propylene–diene terpolymer, and ground tire rubber dynamically vulcanized with dicumyl peroxide*», J. Appl. Polym. Sci., vol. 131, n. 4, 2014.
- [31] J. Mc Dougall, «*Rubber soil mixture for the mitigation of earthquake building damage*», ETRA-ANTEL Conference Turin, Torino, 2018.
- [32] F. Quadrini, «*Technical Materials from tire recycling*», ETRA-ANTEL Conference Turin, Torino, 2018.
- [33] X. Zhang, Z. Lu, D. Tian, H. Li, e C. Lu, «*Mechanochemical devulcanization of ground tire rubber and its application in acoustic absorbent polyurethane foamed composites*», J. Appl. Polym. Sci., vol. 127, n. 5, pagg. 4006–4014, 2013.
- [34] L. Asaro, M. Gratton, S. Seghar, e N. Aït Hocine, «*Recycling of rubber wastes by devulcanization*», Resour. Conserv. Recycl., vol. 133, pagg. 250–262, 2018.
- [35] I. Fuhrmann e J. Karger-Kocsis, «*Promising approach to functionalisation of ground tyre rubber -photochemically induced grafting: Short Communication*», Plast. Rubber Compos., vol. 28, n. 10, pagg. 500–504, 1999.
- [36] J. G. Linhart, «*Plasma physics*» 2nd rev., North Holland Pub. Co., Amsterdam: North Holland, 1961.
- [37] Lee et al., «*Extended scaling and Paschen law for micro-sized radiofrequency plasma breakdown*, Plasma Source Science and Technology, vol. 26, n°3, 2017
- [38] Cheng et al., «*Time effectiveness of the low-temperature plasma surface modification of ground tire rubber powder*», Journal of Adhesion Science and Technology , vol. 29, n° 13, 2015
- [39] UNI-EN 196, *Metodi di prova dei cementi – Parte 1: Determinazione delle resistenze meccaniche*, 2016.

- [40] A. Vitale, A. Priola, C. Tonelli, e R. Bongiovanni, «*Nanoheterogeneous networks by photopolymerization of perfluoropolyethers and acrylic co-monomers*», Polym. Int., vol. 62, n. 9, pagg. 1395–1401, set. 2013.
- [41] Standard Test Method for Rubber—*Determination of Gel, Swelling Index, and Dilute Solution Viscosity*. 2014.
- [42] X. Colom, A. Faliq, K. Formela, e J. Cañavate, «*FTIR spectroscopic and thermogravimetric characterization of ground tyre rubber devulcanized by microwave treatment*», Polym. Test., vol. 52, pagg. 200–208, 2016.
- [43] C. Voulgaris, A. Panou, E. Amanatides, e D. Mataras, «*RF power effect on TEOS/O₂ PECVD of silicon oxide thin films*», Surf. Coat. Technol., vol. 200, n. 1, pagg. 351–354, 2005.

INDICE DELLE TABELLE E FIGURE

| | | |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 | Quantità di pneumatici fuori uso generati in Europa nel 2010 [3] | 1 |
| Figura 2 | Struttura completa dello pneumatico (figura tratta da giornalemotori.com) | 2 |
| Figura 3 | Catene polimeriche prima e dopo il processo di vulcanizzazione (figura tratta da la-plumeria.com) | 3 |
| Figura 4 | Modelli legislativi per lo smaltimento degli pneumatici adottati in Europa (figura tratta da Ecopneus.it) | 4 |
| Figura 5 | Piramide della sostenibilità | 5 |
| Figura 6 | Collocazione del PFU nei diversi settori dal 1994 al 2012 (figura tratta da annual-sustainability-report-2013.pirelli.it) | 5 |
| Figura 7 | Ripartizione delle modalità di gestione del PFU nel 2015 | 6 |
| Figura 8,9 | Polverino da PFU (figura tratta da ecoriciclo.com), Granulato da PFU (figura tratta da ecoricicla.com) | 7 |
| Figura 10 | Distribuzione degli asfalti modificati con GTR in Italia (figura tratta da Ecopneus.it) | 10 |
| Figura 11 | Schematizzazione della struttura dei campi in erba sintetica (figura tratta da lavoripubblici.net) | 11 |
| Figura 12 | Gomma ‘nobilata’ per campi in erba sintetica (figura tratta da rubber-granules.com) | 12 |
| Figura 13 | Macchinario per cicli ‘Lisport’ (figura tratta da polytex-usa.com) | 13 |
| Figura 14 | Curve di Paschen di alcuni gas (figura tratta da www.wikipedia.org) | 18 |
| Figura 15 | Schematizzazione dei processi di rigenerazione e devulcanizzazione (immagine tratta da hal.archives-ouvertes.fr) | 19 |
| Figura 16 | Lastra di granuli di GTR pressati | 21 |
| Figura 17 | Struttura del copolimero stirene-butadiene | 22 |
| Figura 18 | 3-aminopropil-tri-etossisilano (APTES) | 23 |
| Figura 19 | Ortosilicato tetraetile (TEOS) | 24 |
| Figura 20,21 | reattore March Plasmod, Camera di reazione in Pyrex con piatto forato in alluminio | 26 |
| Figura 22 | Reattore al plasma PECVD | 27 |
| Figura 23 | Schematizzazione di un setacciatore | 30 |
| Figura 24 | Casseri metallici riempiti con la malta di cemento | 31 |
| Figura 25 | Schematizzazione della prova di resistenza flessionale (immagine tratta da readymesh.it) | 34 |
| Figura 26 | Provino di cemento posizionato nel macchinario per il test di resistenza a flessione | 35 |
| Figura 27 | Provino di cemento all’interno del supporto metallico per la prova di compressione | 35 |
| Figura 28 | Test di immersione di granuli trattati con plasma ad aria: a partire da sinistra verso destra sono rappresentati trattamenti non efficaci, incerti ed efficaci | 38 |
| Figura 29 | Bagnabilità su granuli di GTR, prima (a sinistra) e dopo (a destra) trattamento al plasma ad aria | 39 |
| Figura 30 | Variazione dell’angolo di contatto con acqua su GTR sottoposto a trattamento plasma: effetto del tempo di trattamento | 40 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Figura 31 Variazione della tensione superficiale del GTR sottoposto a trattamento plasma a 150 W: effetto del tempo di trattamento | 42 |
| Figura 32 Spettro ATR-FTIR su un granulo di GTR vergine | Errore. Il segnalibro non è definito. |
| Figura 33 Spettri ottenuti dal GTR vergine (blu) e dal GTR sottoposto a trattamento plasma ad aria a 100 W per 60 s (verde) e 120 s (rosso)..... | 44 |
| Figura 34 Variazione dell' intensità delle bande di assorbimento su granuli di GTR trattato con plasma ad aria a 100 W in funzione del tempo di trattamento plasma..... | 45 |
| Figura 35 Spettri ottenuti dal GTR sottoposto a trattamento plasma ad aria per 60 s a 10 W (verde) e 100 W (rosso)..... | 46 |
| Figura 36 Variazione dell' intensità delle bande di assorbimento su granuli di GTR trattato con plasma ad aria: effetto della potenza | 47 |
| Figura 37 Variazione dell'angolo di contatto in funzione del tempo di permanenza su GTR trattato con plasma ad ossigeno..... | 49 |
| Figura 38 Confronto tra lo spettro IR ottenuto da GTR sottoposto a trattamento plasma a ossigeno (verde) per 120 s a 500 e GTR vergine (blu) | 50 |
| Figura 39 Variazione dell' intensità delle bande di assorbimento su granuli di GTR trattato con plasma ad ossigeno: effetto del tempo e della potenza..... | 51 |
| Figura 40 Confronto tra le misure di angolo di contatto eseguite su GTR trattato con plasma a ossigeno e ad aria a 100 W, al variare del tempo di permanenza nel reattore | 52 |
| Figura 41 Confronto tra gli spettri ottenuti da GTR trattato con plasma ad aria (verde) e ossigeno (rosso), a 100 W per 120 s..... | 53 |
| Figura 42 Ingrandimento della superficie di granuli di GTR rivestiti con lattice SBR vinilpiridinico. A destra l'immagine del GTR vergine, a sinistra del granulo trattato plasma. | 54 |
| Figura 43 Vista in sezione dei granuli rivestiti con lattice SBR vinilpiridinico. A destra l'immagine del granulo trattato plasma, a sinistra del GTR vergine. | 54 |
| Figura 44 Vista in sezione al SEM di un granulo trattato plasma, rivestito con lattice SBR carbossilato..... | 55 |
| Figura 45 Vista in sezione al SEM di un granulo commerciale di gomma nobilitata, rivestito con poliuretano..... | 55 |
| Figura 46 Vista in sezione al SEM di un granulo trattato plasma, rivestito con lattice SBR carbossilato, con l'aggiunta di talco in fase di preparazione..... | 55 |
| Figura 47 Superficie della lastra di GTR trattata con plasma, rivestita con lattice SBR carbossilato..... | 56 |
| Figura 48 Superficie della lastra di GTR vergine rivestita con lattice SBR carbossilato | 57 |
| Figura 49 Sezione della lastra di GTR vergine rivestita con lattice SBR carbossilato | 57 |
| Figura 50 Sezione della lastra di GTR trattata al plasma rivestita con lattice SBR carbossilato | 58 |
| Figura 51 Confronto delle lastre di GTR rivestite con lattice SBR carbossilato lo strappo con nastro adesivo. A destra il campione vergine e a sinistra il campione di GTR trattato plasma. | 58 |
| Figura 52 Confronto delle lastre di GTR rivestite con lattice SBR carbossilato dopo la prova di immersione. A destra il campione trattato plasma e a sinistra il campione di GTR vergine. | 59 |
| Figura 53 Confronto tra gli spettri di un granulo di GTR vergine (viola) e GTR immerso in TEOS al 100% per 1 ora (arancione) e 4 ore (nero)..... | 62 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 54 Variazione del picco a 1070 cm^{-1} su GTR trattato plasma e silanizzato con TEOS al 100% e al 50% v/v | 62 |
| Figura 55 Confronto tra le misure di angolo di contatto su GTR trattato plasma e vergine, silanizzati con TEOS al 4%..... | 63 |
| Figura 56 Andamento tipico delle curve di carico-spostamento ottenute da prove di flessione su provini di cemento. | 67 |
| Figura 57 Sezione di frattura dei provini di cemento modificato con GTR..... | 68 |
| Figura 58 Confronto tra i valori di carico di rottura ottenuti dalla prove di flessione dei provini in cemento Portland e Solfoalluminoso | 69 |
| Figura 59 Confronto tra i valori di area post-picco calcolati dalle prove di flessione dei provini in cemento Portland e Solfoalluminoso | 69 |
| Figura 60 Andamento tipico delle curve di carico-spostamento ottenute dalle prove di compressione su provini di cemento | 70 |
| Figura 61 Confronto tra i valori di carico di rottura ottenuti dalla prove di compressione dei provini in cemento Portland e cemento Solfoalluminoso | 71 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabella 1 Composizione delle gomme in Europa (%wt) | 3 |
| Tabella 2 Modalità di frantumazione del PFU | 8 |
| Tabella 3 Processi per la rigenerazione e devulcanizzazione del PFU | 19 |
| Tabella 4 Proprietà del lattice SBR carbossilato | 22 |
| Tabella 5 Proprietà del lattice SBR vinilpiridinico | 23 |
| Tabella 6 Proprietà del 3-aminopropil-tri-etossisilano..... | 24 |
| Tabella 7 Proprietà del TEOS | 24 |
| Tabella 8 Specifiche del reattore al plasma March Plasmod | 25 |
| Tabella 9 Specifiche del reattore al plasma PECVD..... | 26 |
| Tabella 10 Parametri di processo scelti per la funzionalizzazione di GTR con alcossisilani .. | 28 |
| Tabella 11 Provini Ddi cemento realizzati | 30 |
| Tabella 12 Specifiche dei trattamenti eseguiti sui granuli di GTR | 31 |
| Tabella 13 Proprietà di tensione superficiale di acqua ed esadecano [40]..... | 33 |
| Tabella 14 Risultati delle prove di immersione di granuli trattati con plasma ad aria contemporaneamente: in rosso i trattamenti inefficaci, in giallo quelli incerti e in verde quelli efficaci..... | 38 |
| Tabella 15 Prove di immersione di granuli trattati con plasma ad aria singolarmente: in rosso i trattamenti inefficaci, in giallo quelli incerti e in verde quelli efficaci | 38 |
| Tabella 16 Angoli di contatto di GTR dopo trattamento a 100 W con plasma ad aria: effetto del tempo di trattamento..... | 39 |
| Tabella 17 Angoli di contatto di GTR dopo trattamento a 150 W con plasma ad aria: effetto del tempo di trattamento..... | 40 |
| Tabella 18 Valori di tensione ricavati dalle misure di angolo di contatto con acqua e esadecano | 41 |
| Tabella 19 Variazione di peso dei granuli per rigonfiamento | 42 |
| Tabella 20 Bagnabilità di GTR trattato con plasma ad ossigeno: effetto del tempo di trattamento..... | 48 |
| Tabella 21 Risultati ottenuti dalla setacciatura del GTR..... | 65 |
| Tabella 22 Risultati ottenuti dalla setacciatura della sabbia | 65 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabella 23 Valori di densità della sabbia e del GTR calcolati | 66 |
| Tabella 24 Sostituzione eseguita nelle malte di cemento modificate..... | 66 |
| Tabella 25 Risultati ottenuti dalle prove di flessione | 68 |