

POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale

in

Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio

Tesi di Laurea Magistrale

Analisi di materiali plastici da autoveicoli a fine vita



Relatore

Prof.ssa Mariachiara Zanetti

Corelatori

Proff.ssa Barbara Ruffino

Dott.ssa Ing Isabella Bianco

Corelatori esterni

Ing. Francesco Bonino

Ing. Ivano Aglietto

Candidato

Marta Minardi

Sessione di Marzo 2020

Abstract

In the last decade, the vehicles world production has seen an increase of 46%, counting 96 millions of vehicles on the road. At the same time, the increase in the number of vehicles has caused a higher amount of emissions, especially in carbon dioxide and nitrogen oxides, together with PM_{2,5}. Adding this to the actual climate change problem, limiting vehicles emission has become the priority in automotive sector.

The starting point for the improving of automotive sustainability is the reduction of vehicle weight. To reach this purpose, the automotive industry tried to substitute more and more steel components with other made with new material like composite and plastic. The introduction of plastic in automotive industry led to several improvements in vehicles production, combining cost, safety and efficiency requirements. Plastic is a light-weight material, which had let the replacement of traditional materials, significantly cutting the transport emissions. At the same time, in the last years, waste disposal problem required to create a new way of thinking the plastic use and production, inevitably including recovery and recycling in its life cycle. Every economical sector produces plastic in its waste streams and one of these is the automotive shredder residue, in which plastic material is the main percentage.

At first this study wants to analyse the composition of a typical passenger car, finding out where the plastics are located and which are the most abundant polymers types. By knowing the critical polymers that are mainly responsible for the car fluff weight, the aim is to explore new possibilities for the reuse and recycle of plastic components reducing the environmental impact of end-of-life vehicles waste. The proposed alternative to the classical recycle is trying to add graphene to recovered plastic components, exploiting its outstanding properties to create new vehicle components that comply with the requested standard and characteristics.

In the first part a vehicle components analysis is made, with the aim of finding out which can be the worthiest ones to be recycled, according to their weight and dismantling ease. The results of the analysis have been tested with a real vehicle dismantlement, giving also the possibility to take some of the plastic components for the study on the production of new graphene-recycled polymers based automotive parts. Datas obtained from this study are used as inputs to create a life cycle assessment analysis, aiming at evaluating possible advantages of making recycled polymers-graphene composite. By carefully exploring a real car composition and the potentialities of graphene, the goal is to give a valuable alternative to produce new automotive components from exhausted ones, creating at the same time a new closed-loop circular economy in transport industry.

Sommario

Abstract	3
Introduzione	11
1. La necessità di un settore automotive più sostenibile: inquadramento normativo	13
2. Analisi della composizione di un veicolo	20
2.1. I materiali dell'industria automobilistica	21
2.2. La distribuzione dei materiali polimerici tra i sistemi	23
2.3. Analisi dei materiali polimerici	26
2.4. Analisi delle tipologie di polimeri	31
2.5. Le plastiche nel car fluff	37
2.5.1. L'attuale destino dell'ASR e le sue criticità	37
2.5.2. Analisi delle tipologie di polimeri del car fluff	40
3. Individuazione di componenti riciclabili e applicazione in campo	45
3.1. Selezione e valutazione delle componenti riciclabili	45
3.1.1. Scelta delle componenti	45
3.1.2. Valutazione di fattibilità	46
3.1.3. Componenti plastiche selezionate e attribuzione del livello di fattibilità	47
3.2. Demolizione in campo presso il CRS	48
3.3. Valutazione dei risultati ottenuti	53
4. Una nuova alternativa nel riciclo di componenti plastici da end-of-life vehicles	59
4.1. Tecnologie attuali e problematiche	59
4.2. Un'alternativa ai filler: il grafene	62
4.2.1. Proprietà e tipologie	62
4.2.2. Modalità di produzione	64
4.2.3. I compositi polimerici a base di grafene	68
4.3. Il grafene nel riciclo dei polimeri	76
4.3.1. Il riciclo con GrapheneUP®	77
5. Life cycle assessment di compositi in grafene a matrice polimerica	81

5.1. LCA come strumento di valutazione.....	81
5.2. Applicazione dell'analisi LCA al caso studio	85
5.2.1. Obiettivo dello studio e campo di applicazione.....	86
5.2.2. Raccolta dati di inventario.....	89
5.2.3. Valutazione degli impatti.....	95
5.2.4. Interpretazione dei risultati e valutazione dei miglioramenti	104
Conclusioni.....	107
Bibliografia	110
Ringraziamenti	113

Indice delle figure

Figura 1: Media emissioni CO2 delle nuove auto vendute in gCO2/km	13
Figura 2: Confronto tra energia, emissioni in aria, emissioni in acqua e produzione di rifiuti durante il ciclo di vita di un generico veicolo del 1995 [6]	14
Figura 3: Statistiche Eurostat 2013-2016 sui trend di recupero-riuso e riciclo-riuso della filiera auto [9].....	16
Figura 4: Domanda di prodotti plastici da parte dei principali settori di mercato [13]	18
Figura 5: Rifiuti di plastica prodotti per settore [14].....	19
Figura 6: Composizione generica di un veicolo prevista per il l'anno 2000 [16]	21
Figura 7: Composizione percentuale materiali, veicolo segmento A	22
Figura 8: Composizione percentuale materiali, veicolo segmento B.....	23
Figura 9: Ripartizione dei materiali polimerici nei diversi sistemi del veicolo segmento A	24
Figura 10: Ripartizione dei materiali polimerici nei diversi sistemi del veicolo segmento B.....	25
Figura 11: Composizione percentuale dei materiali polimerici, veicolo segmento A	29
Figura 12: Composizione percentuale dei materiali polimerici, veicolo segmento B.....	29
Figura 13: Composizione media dei polimeri nelle macchine europee del 1990 e 2000 [19].....	31
Figura 14: Composizione percentuale dei polimeri nel veicolo.....	34
Figura 15: Percentuali in peso dei polimeri termoplastici.....	35
Figura 16: Percentuali in peso dei polimeri termoindurenti.....	35
Figura 17: Percentuali in peso degli elastomeri.....	36
Figura 18: Priorità di OPEL nella scelta dei materiali plastici [20]	37
Figura 19: Confronto tra il peso dei polimeri nel veicolo e nel car fluff del veicolo segmento A....	43
Figura 20: Posizione del batticalcagno anteriore e posteriore in un generico veicolo.....	50
Figura 21: da sinistra guarnizione porta, in rosso guarnizione raschiavetro, guarnizione cristallo	51
Figura 22: Sedile anteriore smontato.....	51
Figura 23: Filtro dell'aria	52
Figura 24: Coppa ruota	52
Figura 25: Confronto tra peso dei polimeri nel car fluff con e senza separazione di componenti..	54

Figura 26: Tempo di smontaggio in funzione del peso delle plastiche (plastiche totali 160kg).....	55
Figura 27: Costo marginale in funzione dello smontaggio di plastiche.....	56
Figura 28: Indice di prezzo e volumi di vendita per rifiuti plastici nell'EU-28 fino a Marzo 2018 ...	57
Figura 29: Classificazione chimica dei filler	60
Figura 30: Strutture di diverse forme allotropiche di carbonio. Da sinistra: diamante e grafite, grafene, nanotubo, fullerene	63
Figura 31: Possibili campi di applicazioni del grafene e suoi derivati.....	63
Figura 32: Schema del processo di esfoliazione mediante miscelazione ad alta velocità	66
Figura 33: Schema della formazione di grafene da deposizione chimica	66
Figura 34: Schema del processo di esfoliazione elettrochimica[37].....	67
Figura 35: Schema del processo di esfoliazione al plasma [38].....	67
Figura 36: Proprietà meccaniche di alcuni polimeri caricati con nanofiller	68
Figura 37: Modulo di trazione dei compositi di PE e di PE funzionalizzati con una carica pari a 0.4%vol.....	71
Figura 38: Proprietà dei compositi PE/TRG.....	71
Figura 39: Stabilità termica di nanocompositi di PE-grafene (a) e di PE-nanotubi di carbonio (b) a differenti %di caricamento.....	72
Figura 40: Curve sforzo-deformazione di PE-GNs (a) e PE-CNTs (b) per diverse cariche.....	72
Figura 41: Modulo di Young (c) e Resistenza a Trazione (d) in funzione del contenuto di filler per PE puro e nanocompositi	73
Figura 42: Linea di cintura prodotta mediante injection molded con nanocomposito di PA1010/PTA e GNP 0.03%wt.....	74
Figura 43: Curve termogravimetriche di GOPP (A) e RGOPP (B)	75
Figura 44: Analisi termogravimetrica dei nanocompositi GOPP e RGOPP	75
Figura 45: Immagine SEM del grafene prodotto da GrapheneUP	79
Figura 46: Procedura per la fase di life cycle inventory analysis	83
Figura 47: Relazioni tra gli elementi della fase di LCIA	84
Figura 48: Esempio di indicatore di categoria ambientale	84
Figura 49: Possibili approcci di LCA a seconda dei confini che si stabiliscono	87

Figura 50: Diagramma iniziale del processo di riciclo della plastica.....	88
Figura 51: Diagramma iniziale del processo di produzione del grafene.....	88
Figura 52: Diagramma iniziale della produzione de composito polimero-grafene.....	88
Figura 53: Schema del processo di riciclo plastica realizzato su GaBi	91
Figura 54: Schema del processo di produzione del grafene realizzato su GaBi	92
Figura 55: Schema del processo di produzione del componente automotive su GaBi.....	93
Figura 56: Schema del processo di produzione del composito in grafene a matrice polimerica su GaBi.....	95
Figura 57: Climate change [kg CO ₂ ep] delle materie prime.....	97
Figura 58: Climate change [kg CO ₂ eq] dei processi del grafene	98
Figura 59: Climate change incl biogenic carbon [kg CO ₂ eq.]	101
Figura 60: Ozone depletion [kg CFC-11 eq.]	101
Figura 61: Particulate matter/Respiratory inorganics [kg PM _{2.5} eq.].....	101
Figura 62: Resource depletion mineral, fossils and renewables [kg Sb eq.]	102

Indice delle tabelle

Tabella 1: Composizione percentuale del car fluff [10]	17
Tabella 2: Composizione in peso materiali, veicolo segmento A.....	22
Tabella 3: Composizione in peso materiali, veicolo segmento B	22
Tabella 4: Peso delle plastiche per ciascun sistema, veicolo segmento A.....	24
Tabella 5: Peso delle plastiche per ciascun sistema, veicolo segmento B.....	24
Tabella 6: Peso per categoria di materiale polimerico, veicolo segmento A	28
Tabella 7: Peso per categoria di materiale polimerico, veicolo segmento B.....	29
Tabella 8: Polimeri utilizzati in un veicolo medio [18]	32
Tabella 9: Elenco categorie di rifiuti non pericolo suscettibili di recupero da veicoli fuori uso ai sensi del DM 5/2/1998.....	39
Tabella 10: Composizione car fluff da ipotetica demolizione del veicolo segmento A.....	41
Tabella 11: Percentuali di polimeri nel car fluff [28].....	41
Tabella 12: Percentuali di polimeri nel car fluff da ipotetica demolizione del veicolo segmento A.....	42
Tabella 13: Percentuali dei polimeri nel veicolo e nel car fluff a confronto	44
Tabella 14: Caratteristiche e valutazione delle componenti riciclabili	47
Tabella 15: Componenti e caratteristiche della procedura di smontaggio.....	49
Tabella 16: Costo di smaltimento dell'ASR in diversi paesi [31]	57
Tabella 17: Costi e ricavi dello smontaggio di componenti plastiche applicato in Italia	58
Tabella 18: Componenti plastici selezionati per possibile riciclo con grafene	80
Tabella 19: Dati di inventario per la produzione di 1kg di plastica riciclata.....	91
Tabella 20: Dati di inventario per la produzione di 1 kg di grafene.....	93
Tabella 21: Dati di inventario per la produzione di 1kg di componente automotive in PP.....	94
Tabella 22: Dati di inventario per la produzione di 1kg di composito in grafene a matrice polimerica	95
Tabella 23: Indicatori d'impatto ambientale e relativo livello.....	96
Tabella 24: Risultati LCA della produzione delle materie prime.....	97
Tabella 25: Risultati LCA della produzione di grafene	99

Tabella 26: Risultati LCA dei due processi a confronto.....	100
Tabella 27: Impatti normalizzati per le due alternative.....	103
Tabella 28: Confronto risultati LCA tra produzione del grafene e produzione del grafene con antracite	105
Tabella 29: Confronto risultati LCA con e senza l'aggiunta del processo antracite.....	105

Introduzione

Il presente studio di tesi si propone di realizzare un'analisi sugli autoveicoli attualmente utilizzati al fine di mettere in luce la loro composizione dal punto di vista polimerico, offrendo un'alternativa al loro smaltimento in discarica. Al giorno d'oggi tutti i settori industriali sentono la necessità di rivedere i loro flussi di rifiuti in quanto, la continua produzione secondo un approccio economico lineare non risulta essere più sostenibile. In particolare, il materiale che più ha messo in crisi questo approccio a causa del suo enorme impiego in moltissimi settori industriali è la plastica. Anche nel settore automotive la plastica si è dimostrata un materiale fondamentale, anche per fini di sostenibilità ambientale, ma che allo stesso tempo risulta il primo materiale per percentuale all'interno dei rifiuti automobilistici smaltiti in discarica.

Lo studio di tesi si sviluppa analizzando inizialmente, all'interno del Capitolo 1, i motivi che hanno spinto all'utilizzo sempre maggiore di polimeri a bordo dei veicoli, concludendo con le problematiche ambientali che attualmente comporta.

Una volta comprese le problematiche, queste vengono utilizzate come motivazione per un'analisi approfondita della composizione dei veicoli al fine di individuare le plastiche che più risultano critiche per la produzione di car fluff. Nel Capitolo 2 viene quindi realizzata una panoramica dei materiali presenti sull'auto, con un focus appunto sui materiali polimerici e le loro famiglie. L'obiettivo di questa panoramica è quindi quello di comprendere quali sono i polimeri che rappresentano gli ostacoli maggiori al miglioramento della riciclabilità dei veicoli, anche analizzando quali sono le famiglie che si ritrovano come più abbondanti nell'ASR.

A partire da questi risultati, quindi, viene sviluppato il Capitolo 3, nel quale si vogliono ricercare, attraverso un'analisi di fattibilità, delle componenti potenzialmente riciclabili da veicoli a fine vita, discriminando la scelta sulla base di parametri come peso, composizione o facilità di smontaggio. La fattibilità dello smontaggio dei componenti selezionati viene poi successivamente rivalutata sulla base di una reale prova di demolizione in campo.

A partire dal Capitolo 4 si sviluppa la seconda parte dello studio di tesi, incentrato sull'analisi della possibilità di proporre un nuovo metodo alternativo per il riciclo di componenti plastici da veicoli a fine vita. Considerando, infatti, i risultati ottenuti alla fine del Capitolo 3, viene approfondita la tematica dei materiali compositi e delle loro problematiche di smaltimento, presentando l'idea di poter utilizzare un nuovo tipo di materiali compositi in grafene, partendo da plastiche riciclate. Vengono quindi presentate le caratteristiche di questo nuovo materiale insieme a studi riguardanti la produzione di nanocompositi polimerici in grafene. Grazie alla collaborazione con l'azienda GrapheneUP®, è stato possibile iniziare il percorso di sperimentazione di questo nuovo metodo di riciclo delle plastiche da veicoli a fine vita con l'introduzione di grafene.

Il primo step di questo percorso consiste in una valutazione di sostenibilità ambientale del metodo proposto, al fine di poter comprendere se effettivamente può essere presentato come un'alternativa valida all'attuale processo di produzione che prevede semplicemente lo smaltimento in discarica delle plastiche e la realizzazione di componenti automotive da plastica vergine. A questo proposito il Capitolo 5 si occupa quindi di realizzare un'analisi LCA, che si propone di trattare tutti i processi produttivi che entrerebbero a far parte del processo di riciclo di componenti plastici con grafene e di confrontarli con la normal produzione.

Sulla base dei risultati dell'analisi LCA vengono quindi tratte le conclusioni dello studio, valutando la riuscita o meno del raggiungimento degli obiettivi, ovvero: la ricerca di componenti plastici riciclabili all'interno dei veicoli per migliorare la loro sostenibilità e la proposta di utilizzare un nuovo materiale come il grafene per dare vita a un innovativo metodo di riciclo.

1. La necessità di un settore automotive più sostenibile: inquadramento normativo

Negli ultimi dieci anni si è registrato un incremento a livello mondiale della vendita di autoveicoli pari al 46%, passando da 65.6 milioni nel 2009, a 96 milioni nel 2018, con oltre 30 milioni di nuovi veicoli in circolazione. In Europa la flotta di autoveicoli è cresciuta dell'8% negli ultimi cinque anni, conteggiando, nel 2014, un numero di auto in circolazione pari a 248 milioni, che, nel 2018, è aumentato fino a 268 milioni. La maggior parte della produzione auto proviene da Germania, Spagna, Francia, Italia e Regno Unito. Gli autoveicoli più diffusi sono quelli a diesel, in tutti i paesi dell'Unione Europea eccetto la Grecia, mentre quelli alimentati alternativamente rappresentano solo il 3.8% della flotta complessiva europea [1].

L'aumento dei nuovi autoveicoli in circolazione ha prodotto, allo stesso tempo, una crescita delle emissioni, rispettivamente di 0.4 g/km nel 2017 e di 2 g/km nel 2018, con una media, nello stesso anno, di 120.4 gCO₂/km [2]. Complessivamente si stima che, in Europa, il settore dei trasporti sia la causa dell'emissione di più del 40% di ossidi di azoto, variando dal 20% in Norvegia al 74% in Lussemburgo e quasi del 40% di PM_{2.5} primario [3]. Per questo l'Unione Europea ha ritenuto necessario stilare una serie di obiettivi al fine di rendere la mobilità più sostenibile. Sulla base delle misure fissate dal "Piano 20 20 20", l'approccio per il settore del trasporto stradale prevede che i produttori di autoveicoli riducano significativamente le emissioni di CO₂ derivanti dai nuovi modelli di auto, furgoni e camion. Inizialmente dovevano essere rispettati, entro il 2015, i livelli di 130 gCO₂/km per le auto e 175 gCO₂/km per i furgoni. Il regolamento che verrà invece applicato a decorrere dal 1/1/2020 impone di raggiungere 95 gCO₂/km per le auto e 147 gCO₂/km per i camion. Sono stati definiti inoltre, anche i futuri obiettivi per gli anni 2025 e 2030, ovvero una riduzione del 15% dal 2025 e del 37,5% dal 2030 per le auto, mentre per i furgoni una riduzione del 15% dal 2025 e del 31% dal 2030, rispetto alle emissioni del 2021 [4].

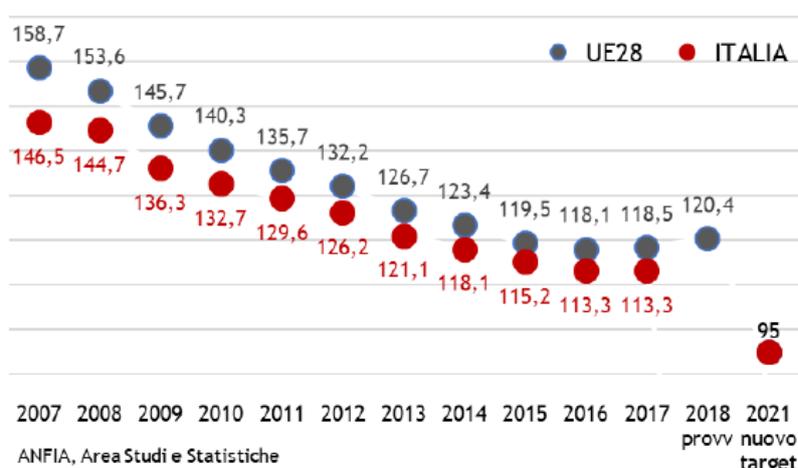


Figura 1: Media emissioni CO₂ delle nuove auto vendute in gCO₂/km

Come è possibile dedurre dalle misure rilevate negli ultimi anni, nonostante gli obiettivi, le medie di emissioni di CO₂ risultano ancora abbastanza lontani dal target dei 95 gCO₂/km.

Data la priorità del raggiungimento degli obiettivi prefissati, sono state adottate diverse direttive al fine di promuovere il mercato dei veicoli puliti e a basso consumo energetico. Secondo la Direttiva 2019/1161, per la definizione di veicolo pulito è necessario tenere conto dell'impatto energetico e ambientale derivanti dall'esercizio del veicolo stesso, considerando quindi il consumo energetico, le emissioni di CO₂ e le emissioni di NO_x e particolato. Tra le misure proposte vi sono la produzione e vendita di veicoli con prestazioni migliori con riferimento alle emissioni di ossidi di azoto e particolato, veicoli a zero emissioni o veicoli a combustibili alternativi e l'introduzione di componenti alleggeriti in materiali compositi [5].

Facendo riferimento al ciclo di vita di un autoveicolo e suddividendolo in alcuni step fondamentali, è possibile analizzare i costi relativi a ciascuno step in termini di energia, emissioni e produzione di rifiuti. Dalla LCA di un veicolo generico si può quindi evidenziare quale sia la fase più impattante dal punto di vista ambientale.

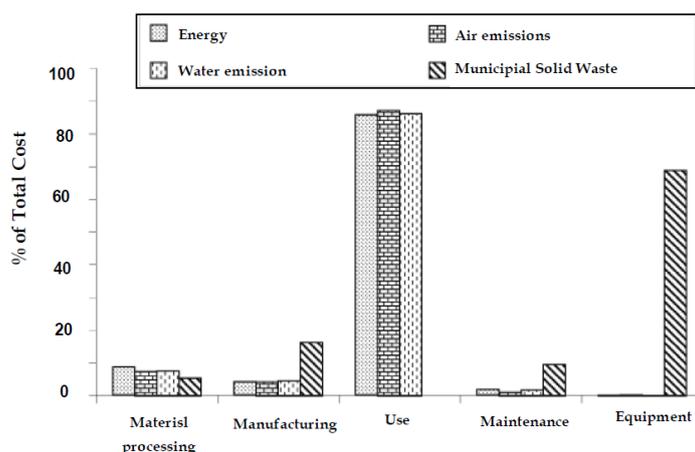


Figura 2: Confronto tra energia, emissioni in aria, emissioni in acqua e produzione di rifiuti durante il ciclo di vita di un generico veicolo del 1995 [6]

Prendendo in considerazione l'impatto ambientale delle emissioni in aria, si nota come la fase dell'uso sia quella incidente, motivo per cui la riduzione del peso nell'autoveicolo riveste un ruolo importante nel taglio delle emissioni di CO₂, siccome una diminuzione del 10% in peso può garantire una riduzione del 6-7% nel consumo di carburante [7]. Proprio l'intento di realizzare veicoli sempre più leggeri a minor consumo e maggiore efficienza di combustione, ha comportato l'introduzione di nuovi materiali leggeri tra cui materiali metallici come alluminio, magnesio e loro leghe, insieme a compositi e plastiche, anche rinforzati con fibre sintetiche o naturali. Nella scelta dei tipi di materiale da utilizzare nel settore automobilistico, fondamentale è il rispetto di requisiti specifici, dettati sia da leggi e regolamenti, sia allo stesso tempo dalle necessità del cliente. Una delle principali variabili che

viene tenuta in considerazione nella scelta del materiale, per mettere a confronto il nuovo materiale con quello tradizionalmente impiegato, è il costo. Fondamentali sono, inoltre, la sicurezza e la resistenza agli urti dei materiali, definite da precise normative e garantite attraverso appositi test. Infine, uno degli aspetti che ha acquistato sempre più importanza negli ultimi anni, è quello del riciclo, per il quale sono state emanate normative sempre più stringenti al fine di assicurare un'adeguata percentuale di riuso e riciclo degli autoveicoli, insieme all'obbligo di un'analisi pre-commerciale sul ciclo di vita dei nuovi veicoli.

Uno dei materiali che più ha permesso, almeno inizialmente, di soddisfare adeguatamente tutti i requisiti richiesti è stata la plastica. Questo è dovuto al fatto che la plastica è un materiale resistente e leggero allo stesso tempo, ma anche versatile e flessibile, che garantisce l'estetica desiderata, la sicurezza e l'efficienza nei consumi, contenendo inoltre i costi. Rispetto a vent'anni fa, l'utilizzo della plastica nell'industria automobilistica ha registrato una crescita del 114%, in quanto circa 100 kg di plastiche possono sostituire, in un'auto, da 200 a 300 kg di materiale tradizionale, assicurando anche un significativo risparmio in termini di peso. Questa sostituzione, infatti, permette il risparmio di 750 l di carburante nel corso della vita media di un'auto di 150.000 km. La durabilità delle plastiche ha contribuito all'estensione della vita media di un veicolo fino a 12 anni, per esempio grazie a una migliore protezione contro la corrosione, mentre le loro proprietà di resistenza hanno apportato caratteristiche di sicurezza molto importanti, quali l'assorbimento degli urti per i paraurti ed air bag, la protezione da urto laterale e le cinture di sicurezza [8].

L'imprescindibile attenzione per l'ambiente ha comportato l'emanazione di normative più restrittive anche riguardo ai rifiuti prodotti dal settore automobilistico, sia per quanto concerne la gestione dei veicoli a fine vita, sia migliorando la riciclabilità, riutilizzabilità e recuperabilità in fase di omologazione. In Europa negli ultimi dieci anni sono stati registrati circa 6.672.900 veicoli a fine vita, mentre nel 2018 in Italia i veicoli destinati a demolizione sono stati 1.109.958. Del totale dei rifiuti automobilistici prodotti nel 2016 in Europa, pari a 6.368.000 t, 5.900.000 t sono state destinate a recupero e riuso, mentre 5.538.000 sono stati inviati a riciclo e riuso, rappresentando rispettivamente il 92,6% e 86,9% del totale. Mentre la percentuale di riciclo e riuso rispetta il target fissato dalla Direttiva 2000/53 pari all'85%, quella del recupero e riuso non riesce, invece, a raggiungere il target stabilito del 95%. I grafici sotto riportati evidenziano che per molti Paesi il raggiungimento dell'obiettivo del 95% è ancora distante; inoltre è importante evidenziare che non tutti i Paesi stanno adottando lo stesso metodo di calcolo, per cui, mentre in alcuni casi i dati sono indice di eccellenza (es. Belgio, Olanda), in altri casi sono frutto della tipologia di metodo adottato. Per questo motivo alcune percentuali possono anche rappresentare una sovrastima dell'effettiva realtà del post-consumo della filiera d'auto.

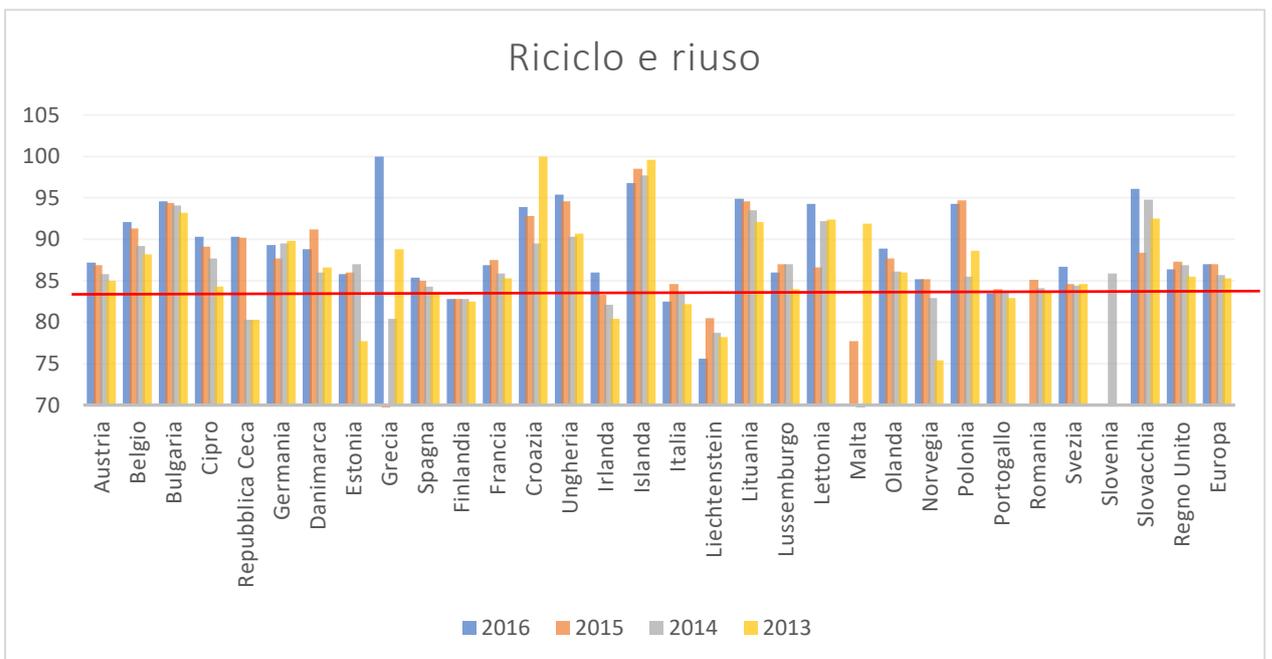
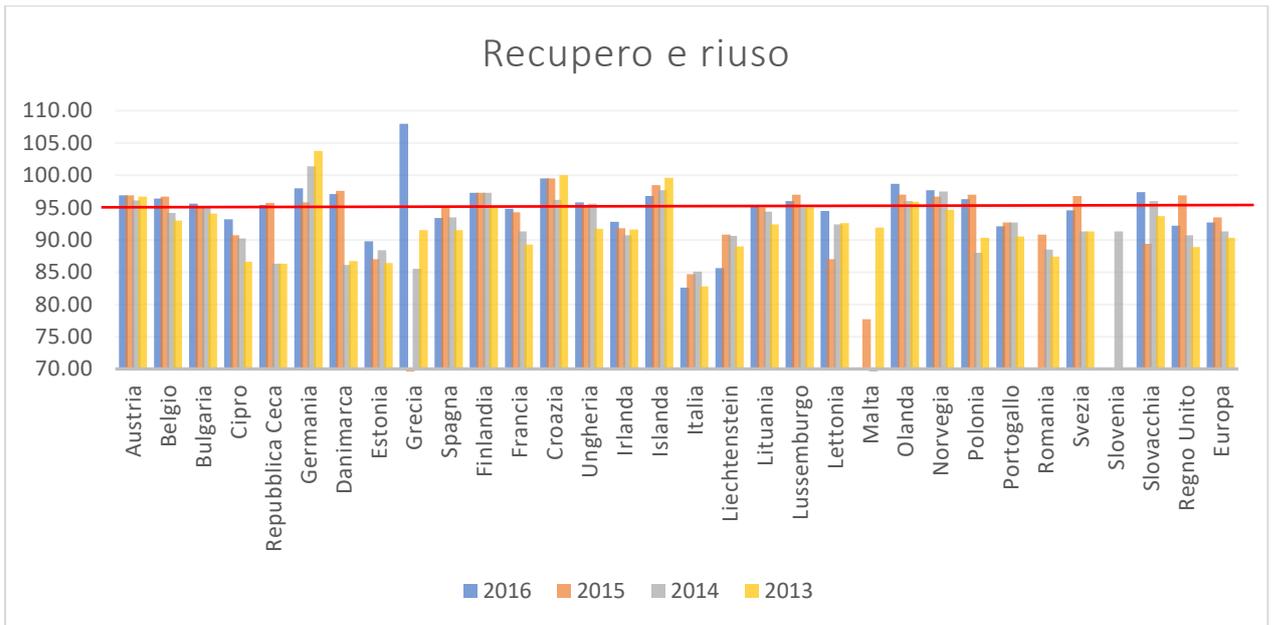


Figura 3: Statistiche Eurostat 2013-2016 sui trend di recupero-riuso e riciclo-riuso della filiera auto [9]

I veicoli a fine vita, prima di essere smaltiti, vengono bonificati con la rimozione di fluidi e componenti pericolose. Una volta bonificati, vengono privati dei componenti più grandi facilmente smontabili e destinabili come pezzi di ricambio, e frantumati. Dopo la frantumazione vengono recuperate le componenti metalliche ferrose e non ferrose attraverso separazione magnetica ed elettrostatica, ottenendo un rifiuto speciale finale definito Automotive Shredder Residue o car fluff. La composizione di questo rifiuto ovviamente dipende dalla scelta dei materiali e componenti a monte

della produzione, per cui ha subito delle variazioni a seconda dei materiali via via introdotti nel corso degli anni. In particolare, l'introduzione delle materie plastiche, se da una parte ha dato contributi positivi in diversi ambiti della produzione automobilistica, dall'altra ha comportato maggiori difficoltà nel raggiungimento dei target di riciclabilità e recuperabilità dei veicoli. A eccezione, infatti, dei grandi componenti come possono essere i paraurti, molti dei componenti automobilistici in plastica sono piuttosto piccoli o incorporati ad altri tipi di materiali e rinforzanti. Oltre a questo, il fatto che le famiglie di plastiche impiegate siano numerose e che differiscano per proprietà fisiche e meccaniche, fa sì che l'intento di raccogliere grandi quantità di rifiuto di plastica monotipo, ideale per il riciclo, sia molto difficile e costoso.

Tabella 1: Composizione percentuale del car fluff [10]

Materiale	% in peso di ASR (Mancini 2011)	% in peso di ASR (Ruffino 2010)
PUF	0.28	3.5
Tessili	17	15.6
Gomma	15.9	6.6
Plastica	33.37	45.5
Materiale elettrico	3.5	-
Metalli ferrosi	2.9	6.9
Metalli non ferrosi	1.4	-
Vetro	0.09	-
Legno, carta	2.07	0.4
Cartone	0.4	0.4
Altro	-	18

La composizione del car fluff può essere abbastanza variabile, anche in funzione del tipo di impianto di frantumazione e della tipologia di rifiuti trattati dall'impianto stesso che possono interferire con le reali percentuali in peso. Nonostante questo, si possono comunque individuare le principali famiglie di materiali che si ritrovano, ovvero quelle che non riescono a essere separate dopo la frantumazione, tra cui la parte tessile proveniente dai sedili, plastica e gomma. Dal rapporto ISPRA sui rifiuti speciali del 2019 emerge che rispetto agli anni precedenti, si è osservata una costanza delle percentuali di recupero della materia, sintomo della difficoltà del riutilizzo dei materiali con minor valore. Il problema maggiore derivante dai veicoli a fine vita, infatti, è proprio questa componente, dal momento che in Italia, oltre 180.000 tonnellate di fluff vengono smaltite in discarica, in quanto, a differenza di altri Paesi, il recupero energetico non viene largamente sfruttato [11]. La Direttiva 2000/53 propone una serie di azioni di prevenzione attuabili con lo scopo di ridurre la quantità di rifiuti prodotti, migliorando allo stesso tempo i target di riciclabilità e recupero. Tra queste vi sono:

- Far sì che la produzione dei nuovi veicoli permetta l'agevolazione nello smontaggio, nel recupero e riciclo dei veicoli e materiali;

- Un utilizzo sempre maggiore di componenti riciclati all'interno dei veicoli;
- Rimozione degli pneumatici e dei grandi componenti in plastica per poter essere riciclati come materiali;
- Migliorare continuamente il riciclaggio di tutte le materie plastiche prodotte dai rifiuti del comparto automobilistico [12].

Tra tutte le iniziative possibili, quindi, quelle riguardanti la produzione, l'utilizzo e il recupero delle materie plastiche, potrebbero dare una spinta positiva riguardo lo smaltimento del car fluff.

Il problema dei rifiuti plastici nell'ambiente è oggi presente a livello mondiale, per il quale l'Europa sta già cercando di intraprendere soluzioni. Il ruolo della plastica nella nostra economia ha accresciuto la sua importanza costantemente negli ultimi 50 anni, registrando nel 2017 una produzione mondiale di 348 milioni di tonnellate e di 64,4 milioni di tonnellate in Europa. La domanda di manufatti plastici proviene principalmente dal settore del packaging, mentre quello dell'automotive contribuisce per circa il 10% del totale.



Figura 4: Domanda di prodotti plastici da parte dei principali settori di mercato [13]

Tra le categorie dei materiali utilizzati a larga scala, la plastica è quella che registra il riutilizzo e riciclaggio a fine vita più bassi: nel 2018, dei 27,1 milioni di tonnellate di rifiuti di plastica raccolti, il 41,6% è stato destinato a recupero energetico, il 27,3% smaltito in discarica mentre solo il 31,1% inviato a riciclaggio. L'ammontare della domanda di prodotti plastici dei diversi settori si rispecchia poi nella produzione di rifiuti plastici da parte delle differenti attività industriali, che vede la percentuale più alta, pari al 59% proveniente dal settore packaging. Indicativo è anche il dato sul settore automotive, che contribuisce comunque con un 5% dei rifiuti totali.

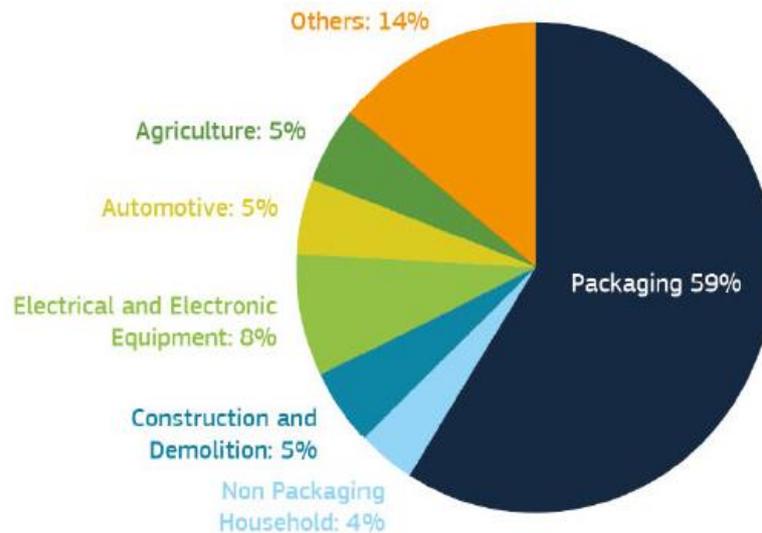


Figura 5: Rifiuti di plastica prodotti per settore [14]

Nel 2015 è stata promossa una strategia europea d'azione per l'economia circolare, nella quale la plastica viene presentata come uno degli obiettivi principali, concentrandosi per sviluppare un nuovo mercato della plastica stessa. Questo mercato deve poggiare le basi su una produzione che sia già inizialmente sostenibile e che tenga conto già in origine di come avvengano i successivi step di riutilizzo e riciclaggio. Fondamentale per il raggiungimento di risultati positivi è la creazione di opportunità per l'impiego di prodotti riciclati. Sono già stati ottenuti riscontri positivi riguardo l'impiego di questi prodotti in alcuni settori tra cui quello edilizio e automobilistico. Quest'ultimo, seppur non sia il maggior responsabile del problema di smaltimento della plastica, potrebbe dare un contributo davvero significativo in questo senso. Gli autoveicoli, infatti, sono in grado di fornire grandi quantità di plastica, anche in buono stato, che potrebbero essere efficacemente recuperati e riciclati, creando un'economia circolare sia open-loop che closed-loop. Questo perché, nell'ultimo decennio, sono stati raggiunti importanti traguardi in termini di nuove tecnologie e materiali, che potrebbero contribuire enormemente nella produzione di componenti automobilistici con qualità e prestazioni ottimali, anche a partire da materiali polimerici provenienti da veicoli a fine vita.

2. Analisi della composizione di un veicolo

A partire dalla metà del secolo scorso la plastica è stata progressivamente introdotta nella produzione di autoveicoli, in Europa come in America, seppur assecondando le specifiche necessità dei singoli Paesi di produzione. Man mano che venivano approfondite e scoperte le sue proprietà, applicazioni e le tipologie di polimeri, sempre più componenti cominciarono a essere sostituiti con la loro nuova versione in plastica, permettendo anche l'introduzione di accorgimenti tecnologici. Questo ha portato ad una distribuzione uniforme dei componenti plastici all'interno del veicolo, presenti ormai in tutti i diversi sistemi in cui è diviso. Per poter migliorare la riciclabilità del veicolo con il recupero di una maggiore percentuale della plastica presente, diminuendo al contempo la quantità di car fluff prodotto, è opportuno poter conoscere più approfonditamente la struttura e la composizione dell'auto.

Nel 2019 è stato approvato il progetto *Reciplast* che raccoglie diverse industrie e partner nella Regione Piemonte, tra cui il Politecnico di Torino e FCA ITALY S.p.A., al fine di proporre “un approccio all'economia circolare per il riciclo di imballi e di componenti auto a fine vita in plastica”. L'obiettivo del progetto è quello di rendere l'utilizzo della plastica più ecosostenibile, sia per quanto riguarda il settore degli imballaggi alimentari, sia quello dell'auto. Questo grazie allo sviluppo di processi innovativi di tipo meccanico e chimico che possano migliorare le efficienze di separazione riducendo le frazioni non riciclabili, con l'intento inoltre di valorizzare le materie prime secondarie da plastiche riciclate, migliorando la circolarità economica del mercato [15].

La parte preliminare di questo studio di tesi si inserisce all'interno del Work Package 3 del progetto *Reciplast*, così strutturato:

- Task 3.1: Processi innovativi di riciclo chimico;
- Task 3.2: Processi innovativi di riciclo meccanico;
- Task 3.3: Valorizzazione delle frazioni residuali del fluff e dei PFU;
- Task 3.4: Valorizzazione delle frazioni riciclabili del settore auto.

In particolare, lo studio condotto ha contribuito alla realizzazione della Task 3.4 attraverso:

- L'analisi delle famiglie di polimeri presenti nei veicoli e la loro collocazione nei diversi sistemi;
- L'individuazione dei componenti plastici da avviare al riciclo;
- La valutazione dell'efficacia delle operazioni di separazione;
- La scelta dei componenti auto da realizzare con plastiche riciclate.

2.1. I materiali dell'industria automobilistica

La composizione dell'autoveicolo ha subito delle modifiche nel corso degli anni, dovute all'introduzione di nuove tecnologie, nuovi materiali e alla necessità di adattamento a nuove normative. Il cambiamento più evidente è stato proprio quello indotto dall'utilizzo dei materiali polimerici, che ha visto diminuire la percentuale di metalli utilizzati, a favore dell'aumento delle plastiche. In un generico veicolo si può riscontrare la seguente composizione:

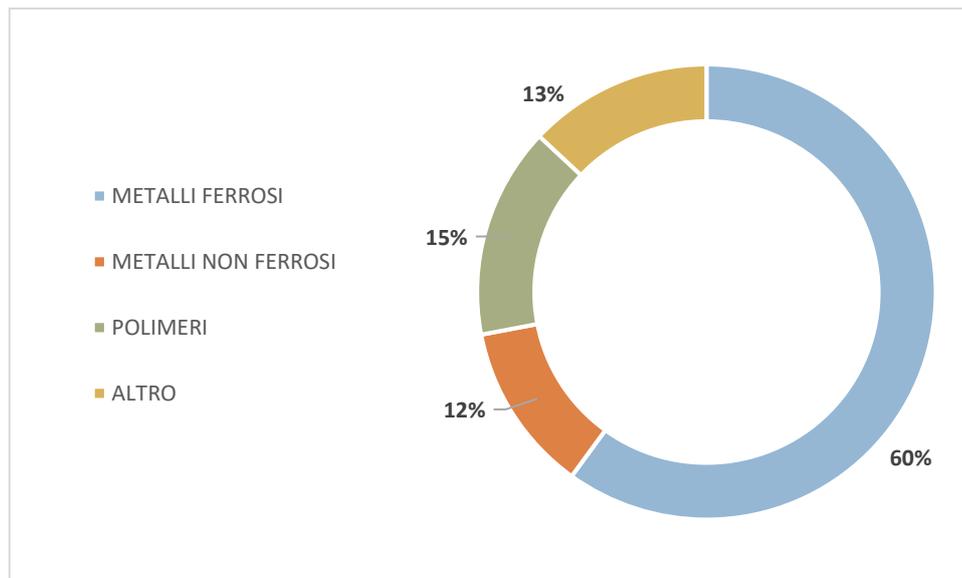


Figura 6: Composizione generica di un veicolo prevista per il l'anno 2000 [16]

Al fine di raggiungere lo scopo del progetto, ovvero individuare le frazioni riciclabili all'interno dell'auto, fondamentale è uno studio preliminare sulla composizione dei veicoli attualmente in circolazione, calcolando le percentuali in peso dei diversi materiali presenti e individuando i sistemi dove le plastiche vengono collocate, per poter già formulare delle ipotesi sulla loro facilità di recupero. Grazie alla partecipazione di FCA al progetto, è stato possibile consultare il database IMDS. Questo consiste in un sistema di gestione dei dati dei materiali utilizzati nel settore automobilistico. Al suo interno sono compresi molti dei veicoli in circolazione suddivisi nelle loro componenti con relativo peso, ciascuna delle quali viene categorizzata per materiale e sistema di appartenenza. Dal sistema IMDS è stato possibile estrarre due veicoli, appartenenti ai segmenti A e B, ovvero di piccole e medie dimensioni. La scelta di questi segmenti deriva dal fatto che sono rappresentativi della flotta auto attualmente in circolazione in quanto, essendo le tipologie più adatte alla guida cittadina, sono anche le più richieste sul mercato. Inoltre, nonostante si tratti di veicoli specifici, con caratteristiche proprie della casa produttrice, sono in grado di rappresentare correttamente dal punto di vista statistico la tipologia di veicoli che vengono demoliti. All'interno del database per riconoscere le differenti tipologie di materiali, esse vengono contrassegnate da una precisa categoria numerica. Tramite

l'isolamento delle singole categorie in cui vengono suddivisi i veicoli, è stato possibile calcolare il peso di ciascuna di esse, ottenendo la seguente panoramica:

Tabella 2: Composizione in peso materiali, veicolo segmento A

MATERIALE	Peso [kg]
Metalli ferrosi	650.5
Metalli non ferrosi	70
Polimeri	150
Elastomeri	36
M.O.N.	4.5
Vetro	29
Fluidi	45
Altro	7.5
TOTALE	992

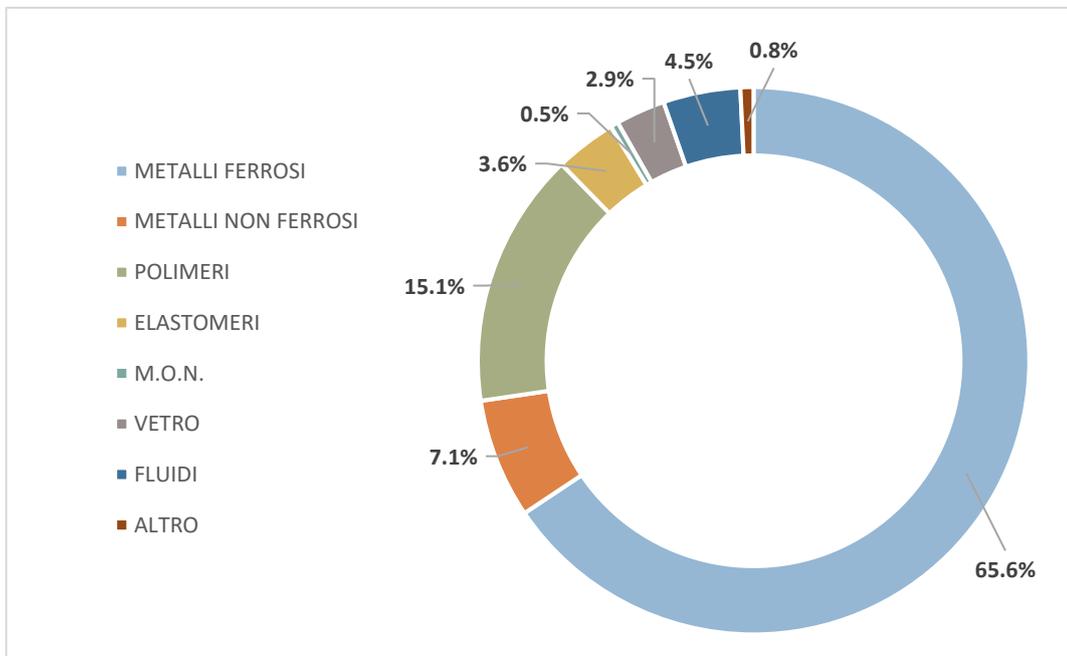


Figura 7: Composizione percentuale materiali, veicolo segmento A

Tabella 3: Composizione in peso materiali, veicolo segmento B

MATERIALE	Peso [kg]
Metalli ferrosi	806
Metalli non ferrosi	151
Polimeri	186
Elastomeri	59
M.O.N.	1
Vetro	40
Fluidi	60
Altro	15

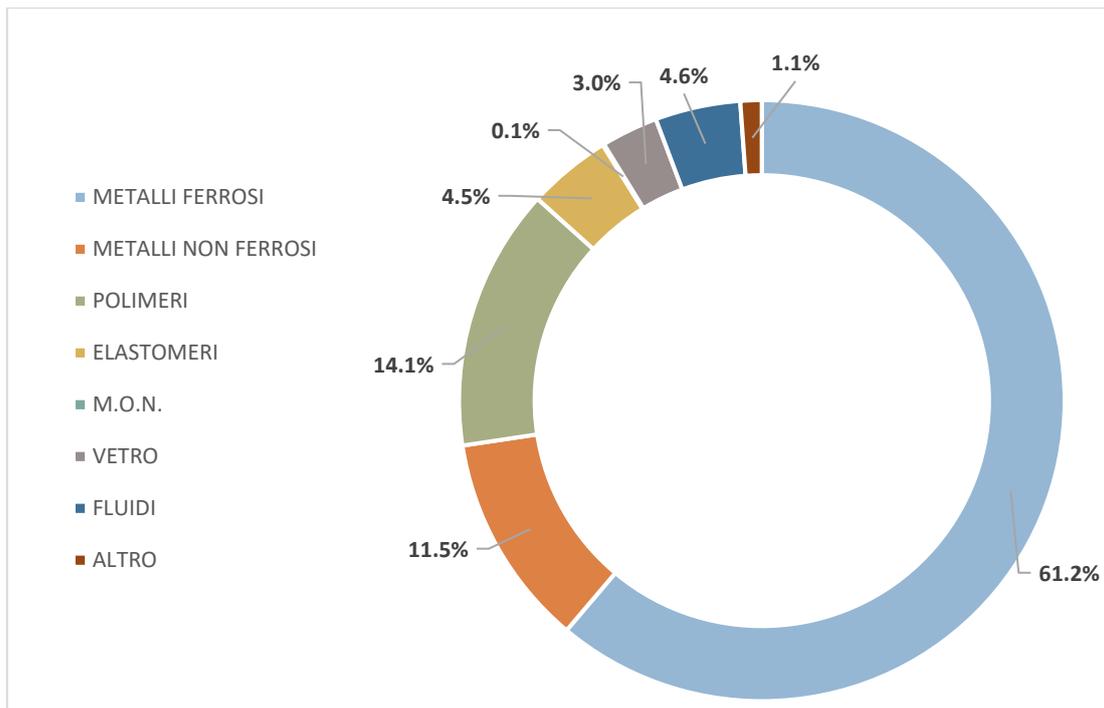


Figura 8: Composizione percentuale materiali, veicolo segmento B

La composizione percentuale dei veicoli analizzati ha permesso una suddivisione piuttosto accurata delle categorie di materiali presenti e, come si nota confrontando le percentuali riportate in Figura 6, rispecchia quella del veicolo generico. Tenendo conto che i veicoli scelti per l'analisi appartengono alla flotta auto in circolazione, avente un'età media di dieci anni, si può osservare come le previsioni realizzate per l'inizio del secolo siano corrette e rispecchino lo stato attuale. L'analisi ha ovviamente confermato come l'acciaio e i metalli ferrosi siano preponderanti all'interno dell'auto, permettendo d'altronde la migliore riciclabilità del veicolo stesso. Per quanto riguarda, invece, i metalli non ferrosi, si osserva come risultino il terzo materiale utilizzato, siccome la loro sostituzione con i polimeri ha permesso, in primo luogo, l'abbassamento del costo senza appesantire il veicolo. Infine, la differenza nel peso dei veicoli, derivante dall'appartenenza a due differenti segmenti, non influisce sull'ordine di grandezza della composizione percentuale; aspetto che indica l'estendibilità dei risultati anche ad altri veicoli di segmenti differenti.

2.2. La distribuzione dei materiali polimerici tra i sistemi

La seconda analisi che è stato possibile condurre è la suddivisione dell'auto nei suoi diversi sistemi, al fine di osservare quali sono i sistemi principali in cui i polimeri si collocano e perché si è dimostrato vantaggioso l'uso delle loro proprietà per le componenti ivi presenti. Isolando, quindi, la categoria dei materiali polimerici, si ottiene il seguente risultato:

Tabella 4: Peso delle plastiche per ciascun sistema, veicolo segmento A

SISTEMA	Peso [kg]
Rifiniture parti mobili	19
Rifiniture esterne	18
Insonorizzazione	22
Interni	36
Scocca e pianale	41.5
Sistema elettrico/elettronico	8
Sospensioni e freni	19
Serbatoio	7
Altro	14
TOTALE	185

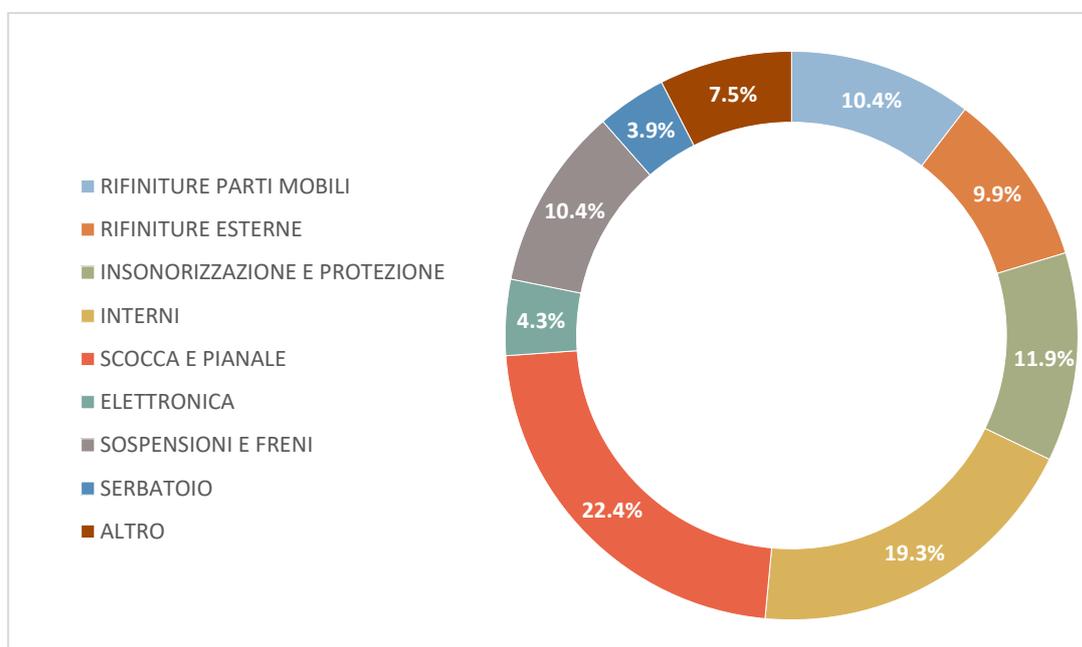


Figura 9: Ripartizione dei materiali polimerici nei diversi sistemi del veicolo segmento A

Tabella 5: Peso delle plastiche per ciascun sistema, veicolo segmento B

SISTEMA	Peso [kg]
Rifiniture portiere	18.5
Rifiniture esterne	39
Insonorizzazione	19.5
Interni	66
Elettronica	10
Sospensioni	41
Serbatoi	8
Altro	43
TOTALE	245

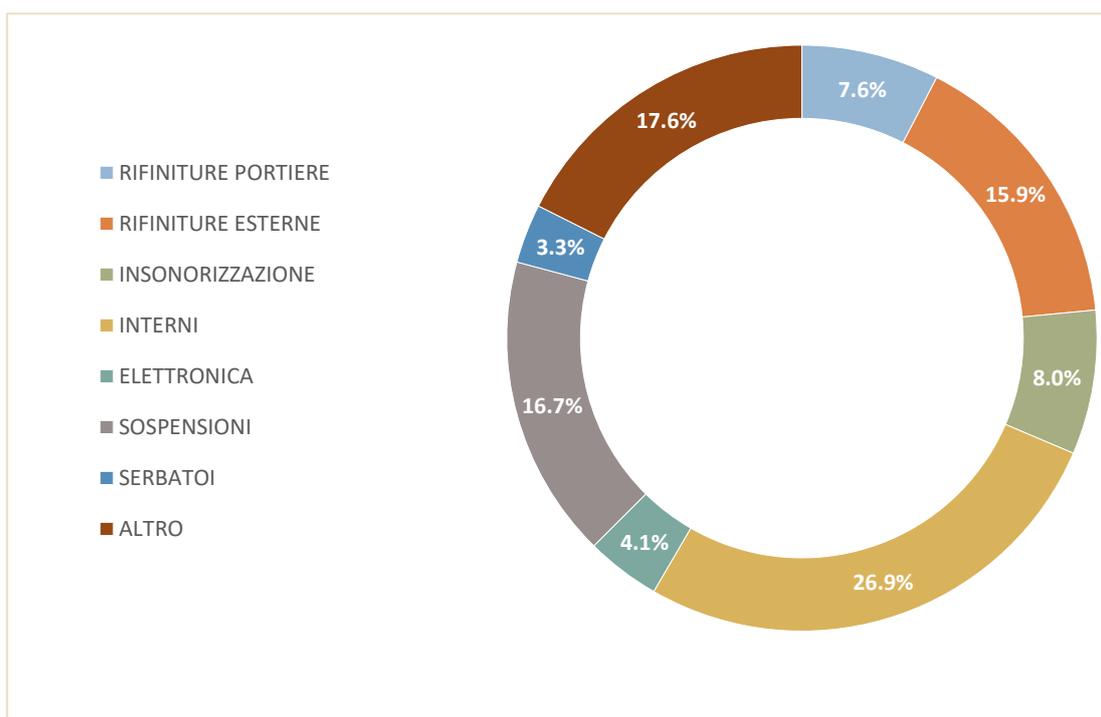


Figura 10: Ripartizione dei materiali polimerici nei diversi sistemi del veicolo segmento B

La suddivisione in sistemi dipende dalla casa di produzione del veicolo, per questo non sempre i veicoli mostrano le stesse ripartizioni o la stessa scelta di attribuire determinate componenti a determinati sistemi. Nonostante questo, i due veicoli presentano somiglianze nella distribuzione delle materie plastiche tra i sistemi. Le percentuali sono state calcolate rispetto al totale del peso dei polimeri e mostrano come la maggior parte delle componenti plastiche siano collocate negli interni, considerando che:

- nel veicolo segmento A, il 52% circa è ricoperto dai sistemi scocca e pianale, interni e rifiniture delle parti mobili;
- nel veicolo segmento B il 34,5% delle plastiche è nei sistemi rifiniture portiere e interni.

La facilità di lavorazione dei polimeri ha permesso di curare maggiormente l'aspetto estetico dei veicoli così come il design; vantaggio che è stato subito sfruttato dalle case automobilistiche al fine di curare appunto gli interni. Inoltre, alcuni dei polimeri in uso, non mostrano ottima resistenza sotto l'effetto delle radiazioni, per cui l'uso all'esterno può essere in parte limitato. I rivestimenti montanti, detti anche pillar, vengono suddivisi a seconda della loro posizione all'interno dell'auto, a partire dalla parte anteriore fino al retro, a sostegno del tettuccio e della struttura dei finestrini. Anch'essi rientrano nel sistema interni e rifiniture delle parti mobili con la fondamentale funzione di protezione dallo schiacciamento in caso di incidente e ribaltamento del veicolo. Per questo, i materiali che li compongono, devono possedere un'elevata resistenza al collasso e la capacità di assorbimento dell'energia cinetica, motivo per cui inizialmente erano prodotti in acciaio ad alta resistenza. Anche in

questo caso le ottime proprietà meccaniche dei polimeri hanno permesso la sostituzione dell'acciaio mantenendo i requisiti di sicurezza e alleggerendo il veicolo. Allo stesso modo, anche la produzione del paraurti ha ricavato gli stessi benefici dall'impiego di polimeri come propilene, poliuretano o policarbonato, risolvendo, allo stesso tempo, i problemi di corrosione che comportava l'uso dell'acciaio e riducendo i costi. La capacità di offrire resistenza alla corrosione ha permesso, inoltre, di reinventare il ruolo della coppa ruota, aggiungendo alla sola protezione della ruota da polvere e terra, quella in caso di allentamento della stessa e la funzione estetica di rappresentare il logo della casa automobilistica. Sempre per queste caratteristiche la realizzazione del serbatoio è passata dall'utilizzo dell'acciaio a quello dell'HDPE, dovuto al fatto che l'acciaio risulta avere maggiore tendenza alla corrosione a causa del contenuto di zolfo del carburante. Per quanto riguarda il sistema di insonorizzazione e protezione interna degli occupanti, si ritrovano tra le componenti anche i sedili e le portiere. L'utilizzo di polipropilene, poliuretano e poliammide nei sedili ha consentito miglioramenti sotto diversi punti di vista, tra cui la resistenza all'usura e la sicurezza negli impatti insieme alla flessibilità. Nelle portiere, invece, sono state introdotte componenti in polipropilene e PVC, che hanno permesso di semplificare la costruzione del pannello, assicurando l'adempimento delle funzioni strutturali e le proprietà acustiche, data la presenza delle parti elettriche in esse [17].

2.3. Analisi dei materiali polimerici

All'interno dei veicoli trovano applicazioni diverse tipologie di materiali polimerici a seconda della loro funzione e delle loro caratteristiche. Le principali categorie che è possibile riscontrare si suddividono in:

- Materiali termoplastici;
- Materiali termoindurenti;
- Elastomeri.

1) I materiali termoplastici sono polimeri costruiti a partire da reazioni chimiche che portano alla formazione di catene lineari o poco ramificate. La caratteristica che determina le loro proprietà è quella di non possedere catene reticolate. Questo permette, con l'innalzamento della temperatura, di portarli ad uno stato viscoso, con la possibilità di scorrere, a temperature elevate, per tempi piuttosto lunghi. Durante questo lasso di tempo è possibile impartire loro la forma desiderata, ritornando, una volta portati al di sotto del punto di rammollimento, allo stato rigido. Sempre grazie al fatto che le catene non sono connesse tra loro, il processo di rammollimento e raffreddamento è reversibile, seppur con un certo numero di cicli massimo, dovuto alla progressiva degradazione e perdita delle proprietà. Si può distinguere tra termoplastici amorfi o semicristallini, distinzione che influenza la loro opacità. In generale mostrano comportamento elastico a piccole deformazioni, che può diventare plastico sia a deformazioni più grandi, sia in base alla temperatura. Tra le caratteristiche vi sono la resistenza a solventi, l'elevata durezza, fragilità a basse temperature e invecchiamento sotto l'azione di agenti

atmosferici. Per quanto riguarda alcune delle proprietà fisiche, possiedono densità piuttosto basse, generalmente inferiori all'acqua e valori bassi di conducibilità elettrica e termica.

Il fatto di possedere un processo di formatura reversibile conferisce loro un importante vantaggio, soprattutto in vista degli obiettivi futuri dell'economia circolare, ovvero la riciclabilità. Per ottenere il massimo dell'efficienza nel riciclo, ogni polimero termoplastico dovrebbe essere separato dagli altri, in quanto ognuno di essi possiede la propria temperatura di lavorazione. Le tecniche per la separazione possono essere di tipo automatico o manuale, con lo sfruttamento di alcune delle caratteristiche principali tra cui la densità, il colore e conducibilità elettrica.

Alcuni esempi di polimeri termoplastici sono: polietilene, polietilene tereftalato, polipropilene, polistirene, policarbonato, polivinilcloruro, poliammide.

2) I materiali termoindurenti, durante la loro formazione, subiscono una serie di reazioni di reticolazione, durante le quali si ha la creazione di legami forti, di tipo covalente o ionico, tra le catene. Essendo legami forti, una volta creati, risultano definitivi, aspetto che non permette, come nel caso dei termoplastici, una reversibilità nella formatura. Il loro stato plastico, infatti, si presenta una volta superata la temperatura di rammollimento, ma rimane tale fin quando non si innesca la reticolazione che determina il progressivo indurimento del materiale, impedendo la ri-fusione una volta irrigiditi. Mostrano elevata resistenza a sostanze chimiche, resistenza sotto carico e rigidità. Inoltre, anch'essi mostrano basso peso e notevoli proprietà di isolamento termico ed elettrico.

La differenza strutturale di questi materiali rispetto a quelli termoplastici implica anche un'importante disuguaglianza nel recupero e riuso dei termoindurenti. Il fatto che, se fusi, vadano incontro a una carbonizzazione, ovvero una degradazione chimica completa, non permette di avere un vero e proprio processo di riciclaggio. Il miglior riutilizzo dei termoindurenti, infatti, prevede la frantumazione e il riutilizzo come filler o polveri all'interno di altre matrici per migliorarne le proprietà.

Tra i polimeri termoindurenti più utilizzati vi sono: poliuretano, resine epossidiche e poliestere insaturo.

3) Gli elastomeri possono essere sia di origine naturale che sintetica e ciò che li distingue dalle altre materie plastiche è la proprietà di sopportare grandi deformazioni in modo reversibile. A seconda del loro processo di formazione, si può distinguere tra elastomeri termoplastici o elastomeri-gomme. Gli elastomeri termoplastici conservano i vantaggi sia dei polimeri termoplastici che quelli proprie delle gomme, conservando quindi una buona riciclabilità insieme alla maggiore elasticità. Molto frequentemente le gomme sintetiche vengono sottoposte al processo di vulcanizzazione che, tramite reazioni chimiche, unisce più molecole polimeriche attraverso la reticolazione, migliorando le proprietà stesse delle gomme.

A seconda delle loro applicazioni gli elastomeri si possono raggruppare in tre differenti tipologie, ovvero:

- Elastomeri come NR e SBR, utilizzati per applicazioni generiche grazie al loro basso prezzo;
- Elastomeri tipo EPDM, NBR e silicone che possono essere impiegati anche in ambienti aggressivi in quanto garantiscono prestazioni più elevate;
- Elastomeri con caratteristiche specifiche, impiegabili per applicazioni speciali, tra cui FKM, FPM e FVMQ.

Anche nel caso degli elastomeri la riciclabilità è strettamente dipendente dalla tipologia di elastomero stesso e dal suo processo di produzione. Siccome la vulcanizzazione rende l'elastomero infusibile, comporta maggiori difficoltà nel processo di riciclo, in quanto rende necessari trattamenti come la devulcanizzazione, innalzando il costo della materia secondaria. Come nel caso dei materiali termoindurenti, anche nel caso della gomma, il rifiuto può essere utilizzato come riempitivo una volta ridotto in granulometria attraverso metodi meccanici o termici, soluzione già adottata per il riciclo degli pneumatici. Come recupero ultimo degli pneumatici viene anche sfruttato l'impiego come combustibile alternativo, dato l'alto potere calorifico compreso tra 6800 – 7800 kcal/kg.

Dalla valutazione delle principali caratteristiche delle tre categorie di materiali polimerici emerge che la possibilità di riciclo delle plastiche è strettamente dipendente dal tipo di polimero. Questo risulta quindi essere un parametro importante sia per valutare la riciclabilità di un veicolo, sia nella scelta di quali possano essere le componenti migliori per contribuire all'aumento della sostenibilità del veicolo stesso. Per questo, dopo le valutazioni generali sulla quantità di polimeri presenti e sui sistemi che essi occupano, si è reso necessario valutare le categorie di materiali polimerici utilizzati all'interno dei veicoli. Dall'analisi si sono ottenuti i seguenti risultati:

Tabella 6: Peso per categoria di materiale polimerico, veicolo segmento A

CATEGORIA	Peso [kg]
Termoplastici	107.6
Termoindurenti	14
Elastomeri	35.7
Tessuti	10.7
Altri	17.2

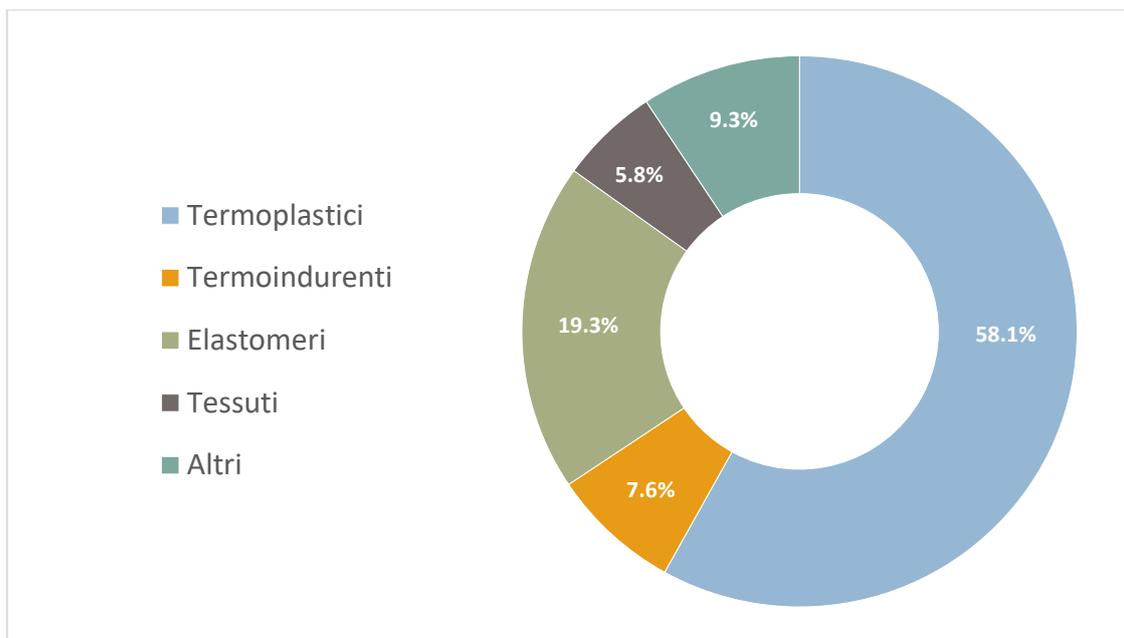


Figura 11: Composizione percentuale dei materiali polimerici, veicolo segmento A

Tabella 7: Peso per categoria di materiale polimerico, veicolo segmento B

CATEGORIA	Peso [kg]
Termoplastici	147
Termoindurenti	23
Elastomeri	59
Tessuti	16

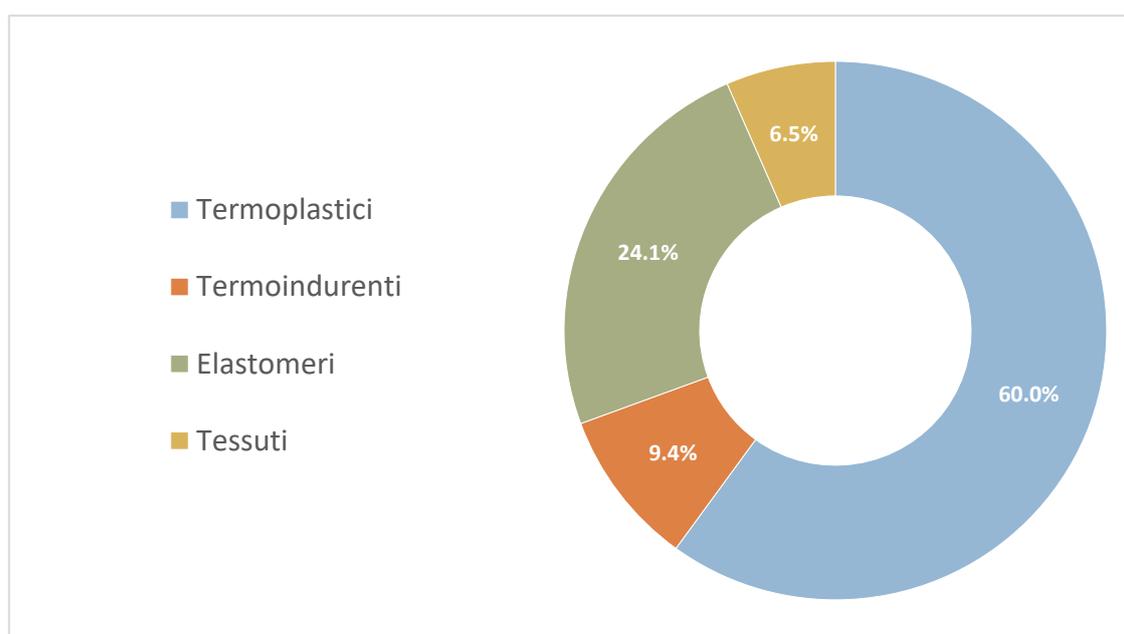


Figura 12: Composizione percentuale dei materiali polimerici, veicolo segmento B

Come è possibile osservare dai risultati, la grande maggioranza dei polimeri è rappresentata dai termoplastici che contribuiscono con circa il 60% in peso del totale dei polimeri presenti. Il loro impiego può essere in parte favorito dalla loro facilità di lavorazione, che permette maggiore libertà nella modellazione durante la fase di produzione, con la possibilità di realizzare anche parti complesse. Inoltre, in generale, sono caratterizzati da rapidi tempi di ottenimento, che permettono allo stesso tempo maggiori volumi in produzione e anche un parziale abbassamento del costo. Il fatto che gran parte dei polimeri presenti siano termoplastici potrebbe far supporre una buona probabilità di recupero di componenti in plastica da riciclare, nonostante la fattibilità del riciclo sia dipendente anche da altri fattori per i quali verranno fatte altre valutazioni.

I materiali termoindurenti rappresentano, per entrambi i veicoli, meno del 10%, rispettivamente ammontando a 14 e 23 kg. Nel veicolo segmento A contribuiscono con una percentuale che è inferiore anche alla quarta tipologia di materiali, identificata come non categorizzata e comprendente le plastiche in forme non recuperabili. Tra queste vi sono tutti gli smalti e vernici utilizzati per la carrozzeria, gli adesivi e i sigillanti per garantire isolamento e aderenza tra le diverse parti.

Gli elastomeri, invece, ricoprono una percentuale significativa, intorno al 20%, risultato che non contribuisce del tutto positivamente alla riciclabilità del veicolo. Di questa categoria, infatti, attualmente vengono rimossi, previa rottamazione, gli pneumatici, rappresentanti circa il 60% del peso totale degli elastomeri. Nel caso del veicolo segmento A questo corrisponde alla rimozione di 20 kg sui 35 kg di elastomeri presenti, con i restanti 15 kg che vanno a costituire una parte del car fluff. Alcuni degli elastomeri presenti nel veicolo vengono abbinati ad anime in metallo e formano componenti di dimensioni abbastanza ridotte per cui, tenendo conto anche della necessità di essere devulcanizzati, non si prestano molto facilmente a un potenziale riciclo a basso costo.

Per quanto riguarda i tessuti, entrambi i veicoli mostrano una percentuale del 6% circa. Si tratta di polimeri che appartengono interamente alla categoria dei termoplastici, ma, nonostante questo, si è ritenuto opportuno dividerli in quanto si presentano con proprietà e aspetto diverso dagli altri polimeri. Sebbene siano termoplastici, non sono facilmente recuperabili, in quanto spesso vanno a costituire componenti multi-materiali, necessari per garantire proprietà e funzioni multiple. Si ritrovano, infatti, all'interno di componenti come sedili, tappeti e rivestimenti.

È importante notare, infine, che anche in questa analisi i due veicoli sono accomunati da risultati concordanti, che quindi dovrebbero supporre una congruenza con ciò che si può effettivamente riscontrare in campo con lo smontaggio di generici veicoli.

2.4. Analisi delle tipologie di polimeri

Successivo all'analisi delle categorie di materiali polimerici presenti, è lo studio delle differenti tipologie di polimeri presenti all'interno di ciascuna categoria. Il numero di polimeri esistenti al giorno d'oggi è estremamente vasto e lo è altrettanto quello dei polimeri utilizzati all'interno dei veicoli, al fine di adempiere a tutte le funzionalità e caratteristiche necessarie. Dalle valutazioni fatte in precedenza, essi compaiono in almeno dodici dei venti sistemi in cui sono stati suddivisi i veicoli analizzati, con una preponderanza nell'impiego di polimeri termoplastici. Queste informazioni non sono ancora sufficienti al fine di valutare un possibile miglioramento della riciclabilità dell'auto. È necessario infatti conoscere anche le tipologie di polimeri impiegati, in quanto, anche appartenendo alla stessa categoria, hanno proprietà molto diverse tra loro. Inoltre, come vale anche per la filiera del trattamento della plastica da rifiuti urbani, più il rifiuto è composto da polimeri differenti, più è eterogeneo e difficile da riciclare. Per questo è significativo anche quantificare il peso dei polimeri presenti e le percentuali di impiego.

Secondo l'associazione European Plastics Converters, nell'auto si possono trovare fino a tredici diversi polimeri, tra i quali, quelli principalmente impiegati, risultano essere il polipropilene, il poliuretano e il polivinilcloruro [18]. Secondo alcune stime tra gli anni 1990 e 2000, la composizione media delle plastiche nell'autoveicolo risultava essere la seguente:

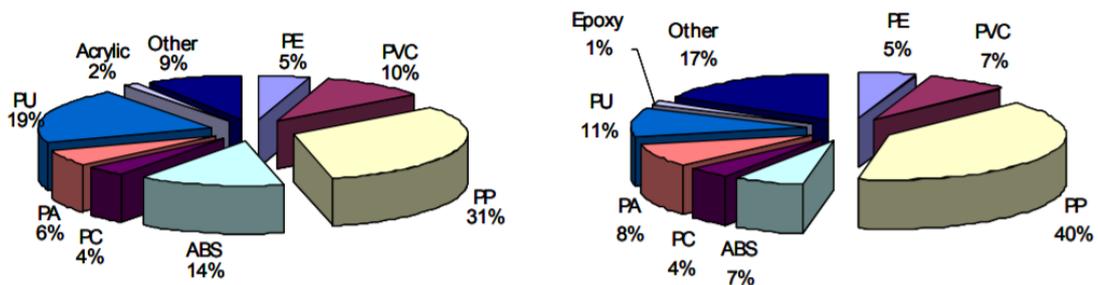


Figura 13: Composizione media dei polimeri nelle macchine europee del 1990 e 2000 [19]

Come è possibile osservare dai grafici, già nel corso di un decennio la composizione delle plastiche ha subito modifiche vedendo aumentare la maggior parte delle percentuali e l'introduzione anche di nuovi polimeri. In entrambi i grafici il polipropilene risulta essere il polimero più utilizzato insieme al poliuretano, con una diminuzione invece dell'impiego del polivinilcloruro. Per quanto riguarda l'utilizzo di questi polimeri nelle componenti del veicolo, di seguito vengono riportate alcune delle principali componenti realizzate in plastica.

Tabella 8: Polimeri utilizzati in un veicolo medio [18]

Componenti	Tipi di plastiche	Peso medio in un veicolo [kg]
Paraurti	PS, ABS, PC	10
Sedili	PUR, PP, PA, ABS, PVC	13
Cruscotto	PP, ABS, PC	7
Serbatoio	HDPE, PA, PP, PBT	6
Body	PP, PPE	6
Componenti sotto-cofano	PA, PP, PBT	9
Interni	PP, ABS, PET, POM, PVC	20
Componenti elettriche	PP, PE, PA, PVC	7
Esterni	ABS, PA, POM, ASA, PBT	4
Fanali	PC, PBS, ABS, PMMA	5
Rivestimenti	PVC, PUR, PP, PE	8
Serbatoi per liquidi	PP, PE, PA	1
TOTALE		105

Il polipropilene (PP) compare in quasi tutte le componenti elencate, confermando l'elevata percentuale con cui compare, rispetto al totale del peso dei polimeri. Il suo vasto impiego è dovuto a diverse ottime proprietà tra cui quella dell'elevata resistenza agli agenti chimici e la sua densità pari a $0,905 \text{ g/cm}^3$ che lo rende uno delle plastiche più leggere. È inoltre quasi completamente impermeabile all'acqua e resistente alle temperature elevate. Tra i vantaggi, c'è anche la sua riciclabilità, nonostante, nel campo automotive, possa essere in parte ostacolata a causa dei filler che spesso vengono utilizzati per rinforzare i compositi in polipropilene.

Il poliuretano (PUR) deve la sua percentuale elevata all'ampio utilizzo che trova nella produzione dei sedili e dei rivestimenti. Il suo vantaggio principale è quello di avere una significativa variabilità nelle sue proprietà, potendo assumere una forma sia rigida e dura che flessibile e soffice. Molto spesso viene utilizzato come schiuma termoindurente, forma che quindi non facilita la sua recuperabilità.

Il policarbonato (PC) trova applicazione soprattutto nei fanali e pannelli, come sostituto del vetro, grazie alle sue proprietà di trasparenza. Permette, inoltre, di avere ottima resistenza agli agenti atmosferici, nonché eccellenti proprietà ottiche, termiche ed elettriche.

Anche il polivinilcloruro (PVC) presenta ottime proprietà tra cui l'ampia possibilità di processi di formatura, la resistenza agli agenti chimici e ai solventi e l'elasticità, trovando impiego soprattutto per la protezione di cavi elettrici. A causa delle problematiche ambientali che derivano dal suo smaltimento, il suo utilizzo nei veicoli ha subito una progressiva diminuzione, come è possibile osservare anche dalla differenza tra le percentuali dei due anni in Figura 13.

Il polimero acrilonitrile/butadiene/stirene (ABS) sfrutta l'insieme delle proprietà dei tre monomeri che lo compongono, ottenendo una plastica rigida con caratteristiche tipiche della gomma. Per questo viene sfruttato nei ricoprimenti, cruscotti e coppe ruote.

La poliammide (PA), anche conosciuta come nylon 6.6 o nylon 6, offre una buona resistenza agli urti, isolamento elettrico e resistenza a solventi. Grazie alla combinazione di basso costo, elevata resistenza meccanica e stabilità insieme a bellezza estetica, il suo impiego ha visto una crescita costante nella produzione di componenti automobilistiche come fanali, airbag, cuscinetti e boccole, spesso abbinato a cariche tipo fibra di vetro.

Il polietilene (PE) è uno dei polimeri più utilizzati industrialmente grazie alla varietà di metodi con cui può essere formato, che permettono di scegliere la tipologia di PE a seconda della densità richiesta. All'interno dell'auto, infatti, in base alle necessità delle componenti trovano impiego tutte le forme del polimero, ovvero polietilene a bassa densità, ad alta densità e polietilene lineare a bassa densità.

Tra i polimeri che hanno trovato impiego maggiormente nel corso degli ultimi anni vi è il poliossimetilene (POM) che, grazie alla sua resistenza agli agenti chimici e al combustibile, ha migliorato le caratteristiche del sistema motore. Oltre a questo, il polimetilmetacrilato (PMMA) viene attualmente sfruttato soprattutto nei fanali e nei paraurti grazie alla sua resistenza alla frantumazione e agli agenti atmosferici. Il polibutilene tereftalato (PBT), invece, ha un'ottima resistenza alle sollecitazioni dinamiche, che ha permesso di migliorare il sistema di chiusura dei veicoli. Caratteristiche simili a quelle del PBT, sono quelle che presenta il polietilene tereftalato (PET), molto utilizzato per la produzione di fibre sintetiche e quindi largamente adottato nelle cinture di sicurezza.

Al fine di ottenere la composizione delle plastiche dei veicoli che vengono demoliti oggigiorno, si è cercato di riprodurre un risultato simile a quello sopra riportato, isolando le principali tipologie di polimeri. I risultati dell'analisi che vengono riportati sono quelli riferiti al veicolo segmento A, concordanti con quelli ottenuti dal veicolo segmento B. La suddivisione è stata realizzata selezionando, all'interno della categoria dei materiali polimerici, le singole tipologie di polimeri incontrati durante l'analisi. Dal momento che il range di plastiche riscontrate è molto elevato, i tipi di polimeri da riportare sono stati discretizzati in base all'ammontare del peso che ciascun polimero risultava avere nel veicolo, ovvero senza considerare quei polimeri presenti con un peso totale al di sotto del chilo.

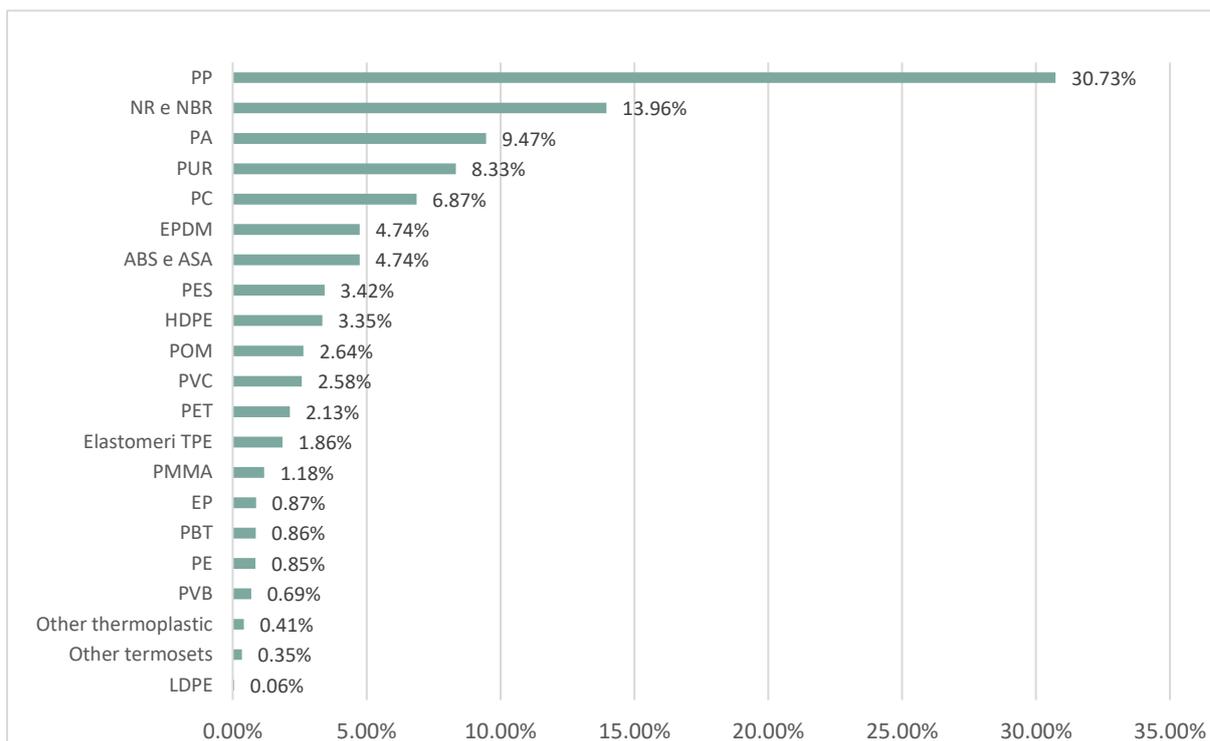


Figura 14: Composizione percentuale dei polimeri nel veicolo

I polimeri più abbondanti rispecchiano indicativamente la composizione precedentemente riportata, con qualche variazione dei valori percentuali e alcuni nuovi polimeri introdotti. Come è possibile osservare, il PP rimane il polimero più impiegato all'interno del veicolo, mentre il secondo polimero più impiegato è un elastomero ovvero la gomma naturale. La poliammide, invece, rispetto alla composizione degli anni '90-2000, ha recentemente acquistato molta importanza negli ultimi anni, risultando il terzo polimero più impiegato. Per quanto riguarda il PUR e il PC, anche in questo caso, risultano quelli con le percentuali più alte. Il PUR ha visto una diminuzione del suo peso totale negli anni, così come era già stato evidenziato dal calo che si osserva dal 1990 al 2000. Allo stesso modo mostrano un andamento concorde al grafico in Figura 13 anche l'ABS e il PVC. In particolare, il calo delle percentuali nel caso di PVC e PUR è principalmente dovuto alla necessità di limitare gli impatti ambientali che il car fluff può generare e allo stesso tempo di ridurre l'utilizzo di polimeri difficilmente riciclabili.

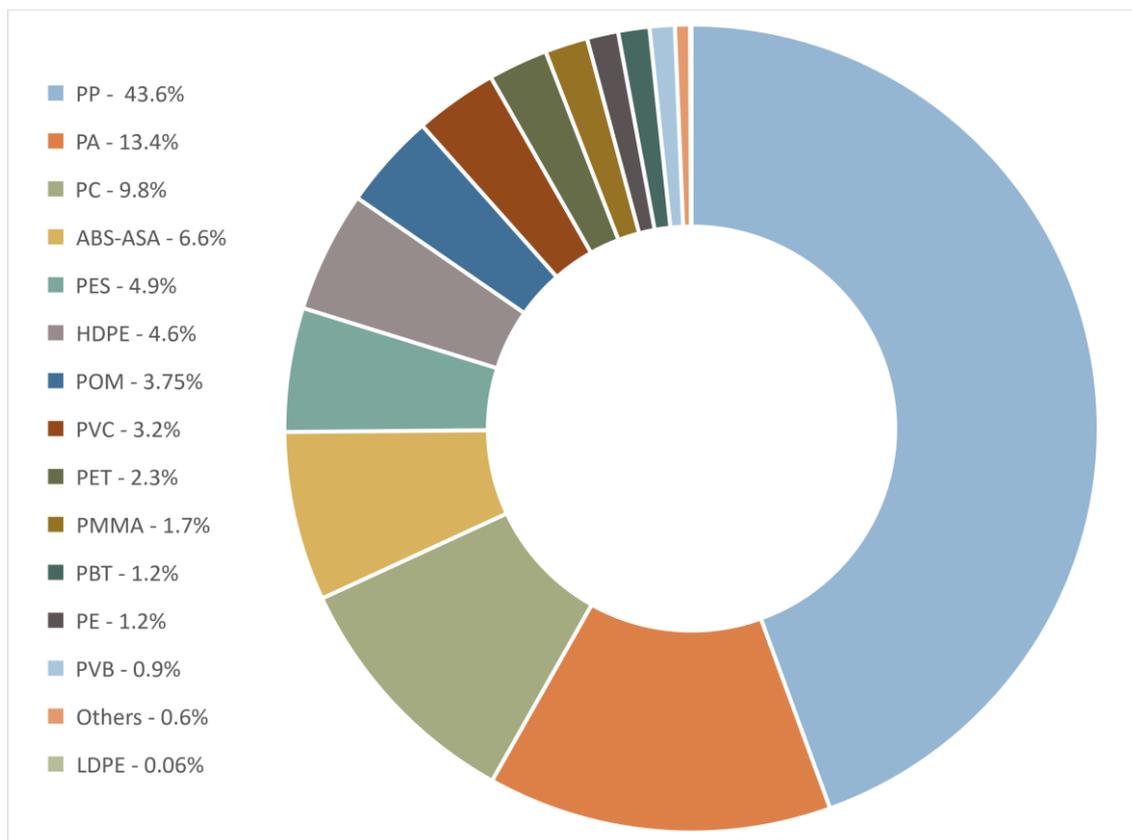


Figura 15: Percentuali in peso dei polimeri termoplastici

Sul totale dei polimeri termoplastici più del 50% è coperto da polipropilene e poliammide. Anche il polietilene, considerando la somma di tutte le sue tipologie, ricopre un peso piuttosto importante, con una percentuale che arriva quasi al 6%. Questo grazie alla presenza del serbatoio, che ormai viene prodotto in HDPE in tutti i veicoli.

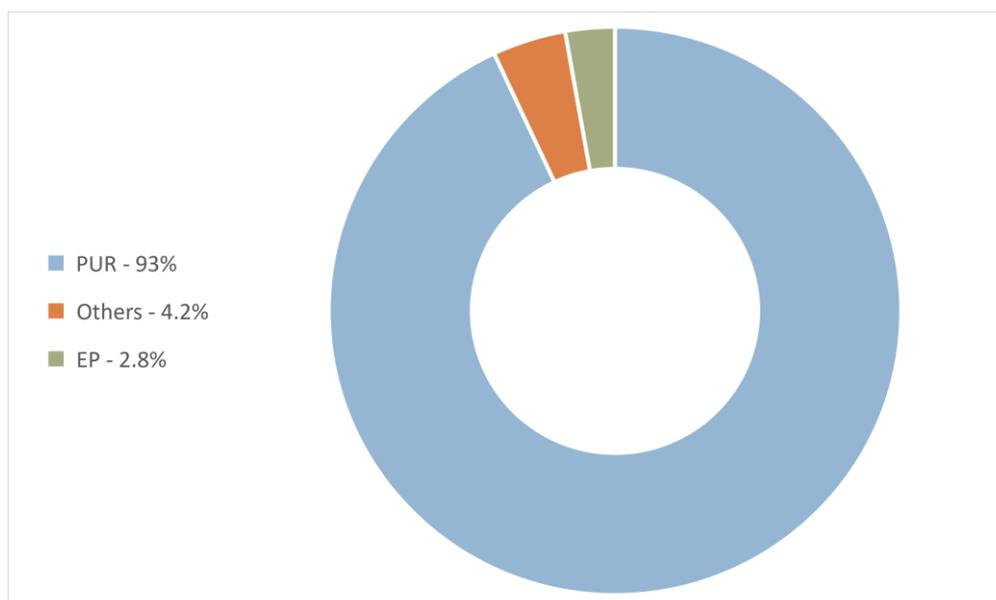


Figura 16: Percentuali in peso dei polimeri termoindurenti

Per quanto riguarda la panoramica dei polimeri termoindurenti, il peso totale di questa categoria viene quasi interamente coperto dai componenti in PUR, suddivisi tra sedili, airbag e i pannelli porta. L'altro polimero termoindurente che è presente con un peso significativo è la resina epossidica, principalmente impiegata nelle serrature e nei rivestimenti per l'isolamento dell'abitacolo.

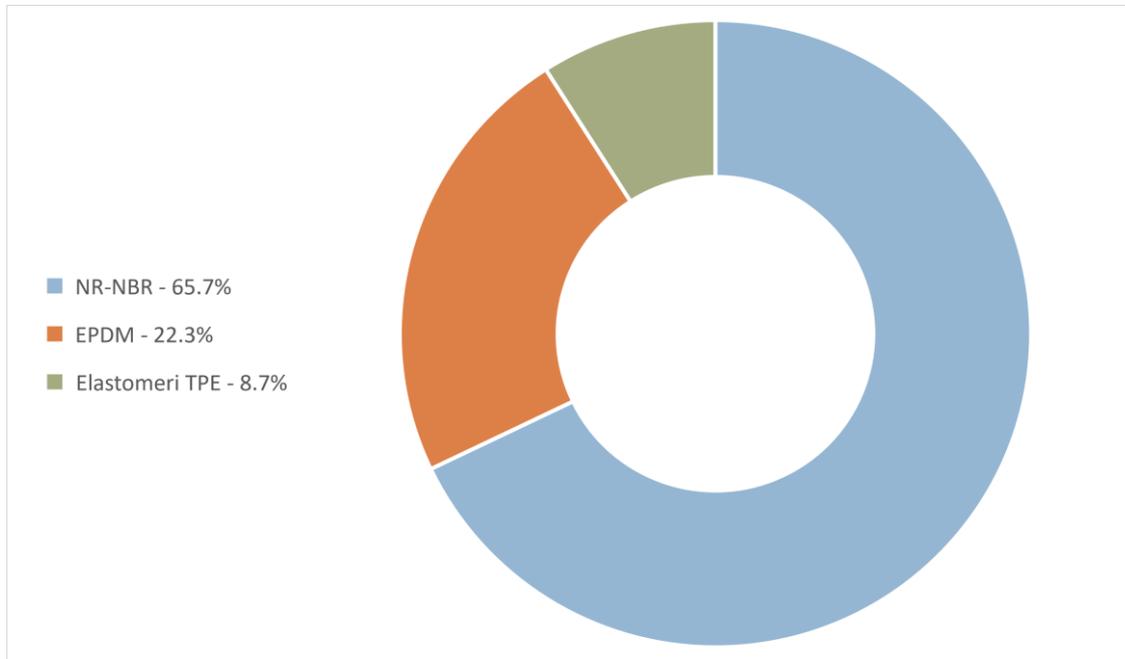


Figura 17: Percentuali in peso degli elastomeri

All'interno della categoria degli elastomeri, il peso complessivo degli pneumatici fa sì che la gomma naturale sia il primo elastomero impiegato. Il secondo elastomero presente che appare con una percentuale significativa è l'EPDM, ottenuto dalla polimerizzazione di tre monomeri mediante vulcanizzazione. Si tratta di un elastomero molto utilizzato nelle guarnizioni conferendo resistenza agli agenti atmosferici e isolamento. Nonostante sia molto utilizzato, come molti degli elastomeri, non si presta facilmente al riciclo, sia perché alcune delle guarnizioni contengono all'interno un'anima di metallo, sia perché necessita la devulcanizzazione. La terza percentuale è rappresentata dalla famiglia degli elastomeri termoplastici, dei quali fanno parte diversi polimeri come TPA, TPS e TPV.

Considerando la priorità nel miglioramento della riciclabilità dei veicoli, OPEL ha stilato una lista delle priorità nella scelta dei materiali plastici da impiegare nei veicoli.

Polypropylene, Polyethylene	PREFER
Polyoxymethylene, Polyamide, Thermoplastic Urethane	▲
ABS, PMMA, SMA, ASA SAN	▲
PC, PET, PBT	▲
Thermoplastic Elastomer	▲
PU	▲
SMC, PF	▲
Elastomer	▲
PVC	▲
Mixture of incompatible materials	AVOID

Figura 18: Priorità di OPEL nella scelta dei materiali plastici [20]

Confrontando i risultati ottenuti con le plastiche che sarebbe preferibile impiegare sul veicolo, si può affermare che la tendenza è comunque quella di utilizzare i polimeri più facilmente riciclabili, soprattutto per i componenti più grandi e pesanti che sono anche i più semplici per lo smontaggio previa demolizione. Infatti, tra i polimeri più riciclabili vi sono il polipropilene e la poliammide che contribuiscono con il 40% della plastica totale, insieme a polietilene, ABS e POM che costituiscono un altro 11% circa. Si può quindi dedurre, da questa prima analisi, che la riciclabilità delle plastiche sui veicoli è potenzialmente promettente, nonostante siano abbondanti anche alcuni dei polimeri più difficili da recuperare, tra cui gli elastomeri e il PUR, rappresentanti il 32% del totale.

2.5. Le plastiche nel car fluff

2.5.1. L'attuale destino dell'ASR e le sue criticità

L'eterogeneità e la variabilità che caratterizzano la composizione del car fluff fanno sì che il suo destino come rifiuto non sia facilmente attribuibile e ben specificato come quello di altri rifiuti. La normativa in materia di recupero e smaltimento del materiale ottenuto dal trattamento dei veicoli fuori uso, infatti, ha dovuto subire diverse variazioni e correzioni nel corso degli anni.

Inizialmente, il D.Lgs. n°22 del 5/2/1997 ripartiva i rifiuti provenienti da veicoli sotto il codice CER 160000 ovvero "Rifiuti non altrimenti specificati". All'interno di questa categoria si trova il codice CER 160105 che indica le parti leggere provenienti dalla demolizione dei veicoli, oltre al CER 160208 che rappresenta, più generalmente, i rifiuti della demolizione dei veicoli, tutti categorizzati come rifiuti non pericolosi [21]. Con la Decisione della Commissione Europea 2000/532/CE, i codici CER identificativi subiscono delle modifiche, che comportano il riconoscimento dei veicoli fuori uso con due codici differenti, ovvero 160104* e 160106, distinguendo quindi tra rifiuti pericolosi o veicoli fuori uso non contenenti liquidi né altre componenti pericolose. Il fluff viene invece categorizzato separatamente sotto "rifiuti prodotti da operazioni di frantumazione di rifiuti contenenti metallo",

differenziando, anche in questo caso, tra fluff contenente sostanze pericolose (191003*) e fluff come frazione leggera e polveri (191004) [22].

Secondo la normativa italiana è necessario il conferimento ad impianti di trattamento autorizzati di tutti i veicoli, veicoli fuori uso e dei loro componenti e materiali, al fine di minimizzare l'impatto ambientale che essi hanno con l'obbligo di trattamento anche dei veicoli abbandonati [23][24]. Le operazioni svolte dagli impianti di trattamento comprendono messa in sicurezza, demolizione, pressatura, frantumazione insieme a recupero o preparazione per lo smaltimento dei rifiuti trattati. Da queste operazioni si ottengono diverse frazioni, tra cui quelle non pericolose che possono essere sottoposte ad attività di recupero come stabilito dal Decreto Ministeriale del 5/02/98. Si tratta in particolare di rifiuti contenenti metalli e manufatti interi o parti di essi in plastica come paraurti o plance. Le restanti frazioni, invece, vengono sottoposte a smaltimento in discarica e/o valorizzazione energetica a seconda della natura specifica del rifiuto. Per quanto riguarda la valorizzazione energetica del fluff, il DM del 16/01/1995 stabiliva le norme del riutilizzo di una serie di rifiuti per la produzione di energia. Il fluff viene definito come costituito da guarnizioni, tessuti, plastiche, frammenti di pneumatici e, al fine di poter essere utilizzato in un ciclo di combustione, deve avere precise caratteristiche tra cui:

- Contenuto massimo di inerti dell'8% e un massimo di metalli del 4% in massa;
- Contenuto massimo di zolfo dell'1% in massa;
- Contenuto massimo di ossido di zinco dell'1.5% in massa;
- Potere calorifico inferiore minimo di 14500 kJ/kg;
- Non deve essere contaminato dalle sostanze elencate nel DPR n.915/82 in quantità tali da essere classificato come rifiuto tossico [25].

Questo decreto è però poi stato successivamente abrogato dal CM 5/2/1998, che riporta all'allegato 2 suballegato 1 le norme tecniche generali per il recupero di materia ed energia dai rifiuti non pericolosi. Tra le tipologie di rifiuti non pericolosi impiegabili per il recupero energetico, però, non compare il fluff. Le categorie comprendenti rifiuti provenienti da veicoli a fine vita riguardano:

- Parti di autoveicoli o veicoli a motore, ottenuti da operazioni di messa in sicurezza e privati di pneumatici e componenti plastici recuperabili;
- Marmitte contenenti metalli preziosi;
- Cavi di rame;
- Paraurti e plance;

Quindi, anche all'interno dei rifiuti non pericolosi destinati a recupero di materia, il car fluff non è presente. Il Decreto fornisce anche un elenco delle categorie di rifiuti provenienti da veicoli fuori uso che possono essere inviati a recupero con le relative attività di recupero, dove appunto il fluff non viene citato.

Tabella 9: Elenco categorie di rifiuti non pericolosi suscettibili di recupero da veicoli fuori uso ai sensi del DM 5/2/1998

Descrizione	Codice CER rifiuto	Tipologia	Quantità (t/a)	Attività di recupero
Paraurti e plance di autoveicoli in materie plastiche	070213, 120105, 160119	6.5	1000	Industria delle materie plastiche
Imbottiture sedili in poliuretano espanso	070213, 120105, 160119	6.6	200	Industria delle materie plastiche
Pannelli sportelli auto	070213, 070299, 120105,160119	6.11	1000	Industria delle materie plastiche
Pneumatici non ricostruibili, camere d'aria non riparabili ed altri scarti di gomma	160103	10.2	3500	Industria della gomma
Parti di autoveicoli risultanti da operazioni di messa in sicurezza	160106,160116,160117, 160118,160122	5.1	3000	Industria metallurgica
Parti di mezzi mobili rotabili per trasporti terrestri risultanti da operazioni di messa in sicurezza	160106,160116,160117, 160118,160122	5.2	6300	Industria metallurgica
Pneumatici non ricostruibili, camere d'aria non riparabili ed altri scarti di gomma	160103	10.2	2500	Produzione di conglomerati bituminosi
Paraurti e plance di autoveicoli in materie plastiche	070213, 120105, 160119	6.5	100	Messa in riserva
Imbottiture sedili in poliuretano espanso	070213, 120105, 160119	6.6	100	Messa in riserva
Pannelli sportelli auto	070213, 070299, 120105,160119	6.11	500	Messa in riserva
Pneumatici non ricostruibili, camere d'aria non riparabili ed altri scarti di gomma	160103	10.2	7680	Messa in riserva
Parti di autoveicoli risultanti da operazioni di messa in sicurezza	160106,160116,160117, 160118,160122	5.1	118000	Impianti di frantumazione

Allo stesso tempo però, secondo il CM 5/5/2006, il fluff compare citato al capo 19 dell'allegato 1, come uno dei rifiuti ammessi a beneficiare del regime giuridico riservato alle fonti rinnovabili. La criticità maggiore risiede nel fatto che non venga riportata, in nessun decreto, una composizione del fluff per la quale esso possa essere ammesso agli impianti di produzione di energia elettrica da fonti energetiche rinnovabili ai sensi del D.Lgs. 387/2003 o ad impianti di incenerimento di rifiuti come previsto dal D.Lgs. 133/2005.

Per quanto riguarda, invece, lo smaltimento in discarica, come stabilito dal D.Lgs 36/2003, non sono ammessi allo smaltimento i rifiuti aventi potere calorifico inferiore (PCI) maggiore di 13000 kJ/kg. Data la presenza nel fluff di una percentuale bassa di metalli e invece piuttosto significativa di plastiche, questo valore di PCI rappresenta un parametro potenzialmente critico del fluff. Ridotto il PCI a valori inferiori di quello richiesto il fluff può essere ammesso in discariche di diversa categoria a seconda della sua classificazione come pericoloso o non pericoloso. Per essere definito come non pericoloso deve rispettare i requisiti previsti dal D.Lgs. 3/08/2005 riguardo al test di cessione, per il quale le maggiori criticità possono essere rappresentate dalla concentrazione di metalli e dal carbonio organico disciolto.

Da questa breve valutazione normativa dello stato attuale dello smaltimento del car fluff, si può dedurre che vi siano aspetti controversi nella sua identificazione come rifiuto. La percentuale di plastica presente al suo interno lo renderebbe un rifiuto adatto per il recupero energetico. Il maggior ostacolo a questo tipo di recupero è legato ai limiti riguardanti le emissioni di sostanze pericolose che possono essere causate, nel caso del fluff, dalla presenza di cloro e di metalli pesanti. L'alternativa è quindi lo smaltimento in discarica tenendo conto che, per normativa, la quantità di ASR così smaltito deve scendere sotto il 5% del peso della vettura. Ecco perché una delle soluzioni, oltre all'incentivo dei metodi di recupero e riciclo del fluff, è il tentativo di ridurre al minimo la sua produzione, incrementando a monte la percentuale di materiale riciclato.

2.5.2. Analisi delle tipologie di polimeri del car fluff

Al fine di valutare l'impatto ambientale che la plastica ha sulla produzione dei rifiuti dai veicoli a fine vita, può essere utile individuare le percentuali con cui i differenti polimeri sono presenti nel fluff. In questo modo sarebbe possibile ipotizzare quali plastiche potrebbe essere opportuno rimuovere prima della demolizione, in modo tale da ridurre la loro abbondanza nel fluff e quindi diminuire anche la quantità di rifiuto prodotto. A partire quindi dal peso del veicolo e dalle componenti che lo costituiscono, è possibile ricavare le percentuali e la composizione ideale del car fluff che si otterrebbe dalla demolizione del veicolo segmento A a fine vita.

Il trattamento dei veicoli a fine vita prevede differenti step, al fine di ridurre il più possibile la quantità di rifiuto prodotto. Per prima cosa è necessaria la bonifica del veicolo, che consiste nella messa in sicurezza del veicolo stesso tramite la rimozione di sostanze e componenti potenzialmente pericolose al suo interno, ovvero: tutti i fluidi ancora contenuti come combustibili, olii e antigelo, batterie, neutralizzazione di componenti potenzialmente esplosivi come airbag, rimozione di tutte le componenti contenenti mercurio.

La seconda fase consiste nello smontaggio delle componenti che ancora possono essere valorizzate e richieste, soprattutto per il riuso o in alternativa per il riciclaggio. Le componenti più comuni,

rimosse in questa fase, comprendono: coppe ruota, pneumatici, motore, alternatori, catalizzatori, radiatori e grandi componenti in plastica come serbatoi, cruscotti e paraurti.

Applicando questo processo di bonifica ideale al veicolo considerato si ottiene un recupero di circa 200 kg dei 990 kg di peso iniziale del veicolo. La restante parte del veicolo viene inviata a frantumazione, dalla quale si ottiene un flusso di rifiuti di dimensioni ridotte, agevolando i trattamenti successivi che permettono di ridurre ulteriormente la quantità di rifiuto da smaltire. Il rifiuto frantumato che si ottiene è composto da metalli ferrosi e non ferrosi e un misto di materiali. Viene quindi sottoposto a separazione magnetica e per induzione, grazie alle quali viene recuperata la maggior parte del contenuto metallico. L'efficienza di separazione è considerata tra il 96-98% per la separazione magnetica e circa il 95% quella dei separatori a correnti indotte per i metalli non ferrosi [26][27]. Il peso del car fluff ottenuto risulta essere di circa 190 kg, corrispondente al 20% del peso del veicolo a fine vita. Ovviamente il risultato ottenuto è ideale, in quanto applicato semplicemente sulla base dei dati disponibili, mentre il risultato della reale demolizione dipende da molti fattori, quali la struttura di demolizione e i rifiuti che tratta, le scelte economiche che guidano lo smontaggio dei componenti ed eventuali perdite di materiale durante il trattamento. Nonostante questo, si sono calcolate le percentuali dei materiali presenti all'interno del fluff e risultano in linea con la composizione media del residuo da demolizione di veicoli, ovvero: plastica (20-40%), gomma/elastomeri (9-20%), metalli (6-13%), vetro (10-20%) [10]. La composizione ottenuta risulta la seguente:

Tabella 10: Composizione car fluff da ipotetica demolizione del veicolo segmento A

Metalli ferrosi	8.7%
Metalli non ferrosi	1.2%
Plastica	61.1%
Elastomeri	7.4%
Vetro	15.1%

Nello studio "Caratterizzazione e analisi delle possibilità di destinazione finale del car fluff", vengono riportati i risultati dell'analisi condotta su due campioni di car fluff prelevati dall'impianto di demolizione e frantumazione CRS di Torino. Tra le analisi realizzate, vi è anche la determinazione dei diversi polimeri presenti all'interno del rifiuto, sfruttando le diverse temperature di rammollimento. Le percentuali di polimeri presenti sono le seguenti:

Tabella 11: Percentuali di polimeri nel car fluff [28]

Polimeri	Campione 1	Campione 2
PC/PA6	4.41%	4.60%
LDPE	0.10%	0.00%
HDPE	0.75%	0.03%
PP	3.16%	5.70%
ABS/SAN	0.00%	0.02%

La valutazione sulla base della temperatura di rammollimento può dare un'idea sulla tipologia di polimeri presenti, anche se è probabile che la reale percentuale sia più elevata. Avendo, infatti, la possibilità di fare una valutazione della composizione dei polimeri a monte, ci si può rendere conto come molte delle materie plastiche vengano caricate con filler che possono, in parte, modificarne le caratteristiche fisiche e meccaniche, per cui anche la resistenza termica. Partendo dalla composizione del veicolo e considerando tutte le componenti rimosse prima della demolizione, è stato possibile calcolare le percentuali degli stessi polimeri che si ritroverebbero nel fluff a seguito di una ipotetica demolizione e frantumazione del veicolo segmento A. Tenendo in considerazione, quindi, gli stessi polimeri trovati nello studio sul car fluff, sono state calcolate le relative percentuali.

Tabella 12: Percentuali di polimeri nel car fluff da ipotetica demolizione del veicolo segmento A

Polimeri	%
PC	4.35%
PA6	1.69%
LDPE	0.05%
HDPE	0.15%
PP	19.6%
ABS	1.02%

Il peso totale su cui sono stati pesati i polimeri è molto maggiore di quello su cui si basano i campioni dello studio, siccome, in questo caso, è stato considerato il fluff proveniente da un intero veicolo. In ogni caso le percentuali sono piuttosto in linea tra loro, anche per quanto riguarda l'ordine quantitativo con cui compaiono i polimeri. Si può inoltre osservare, che questo ordine rispetta quello ottenuto dall'analisi in Figura 15, sia per le percentuali ottenute sperimentalmente, sia per quelle ottenute per via teorica. Infatti, il polipropilene figura come il polimero più abbondante anche nel fluff, accompagnato da poliammide e policarbonato. La poliammide, in questo caso, risulta meno abbondante del policarbonato in quanto è stata considerata solo quella di tipo 6, per renderla comparabile con il risultato riportato in Tabella 11. La percentuale del policarbonato nel fluff del veicolo segmento A risulta superiore rispetto a quella trovata sperimentalmente. Questo può essere dovuto al fatto che spesso il policarbonato è accoppiato ad altri polimeri come ABS e PBT, coi quali vengono formati dei blend al fine di ottenere componenti con caratteristiche più performanti, che quindi possono distaccarsi da quelle del policarbonato puro.

Confrontando il peso che i diversi polimeri hanno all'interno del fluff, con quello che invece occupano inizialmente nel veicolo, si può evidenziare quali tipologie vengono principalmente rimosse attualmente durante la fase di smontaggio pre-demolizione. In Figura 19 vengono riportati i pesi dei polimeri all'interno dei 190 kg di fluff ottenuti dall'ideale demolizione del veicolo, confrontati con quelli invece presenti nei 990 kg di peso totale del veicolo.

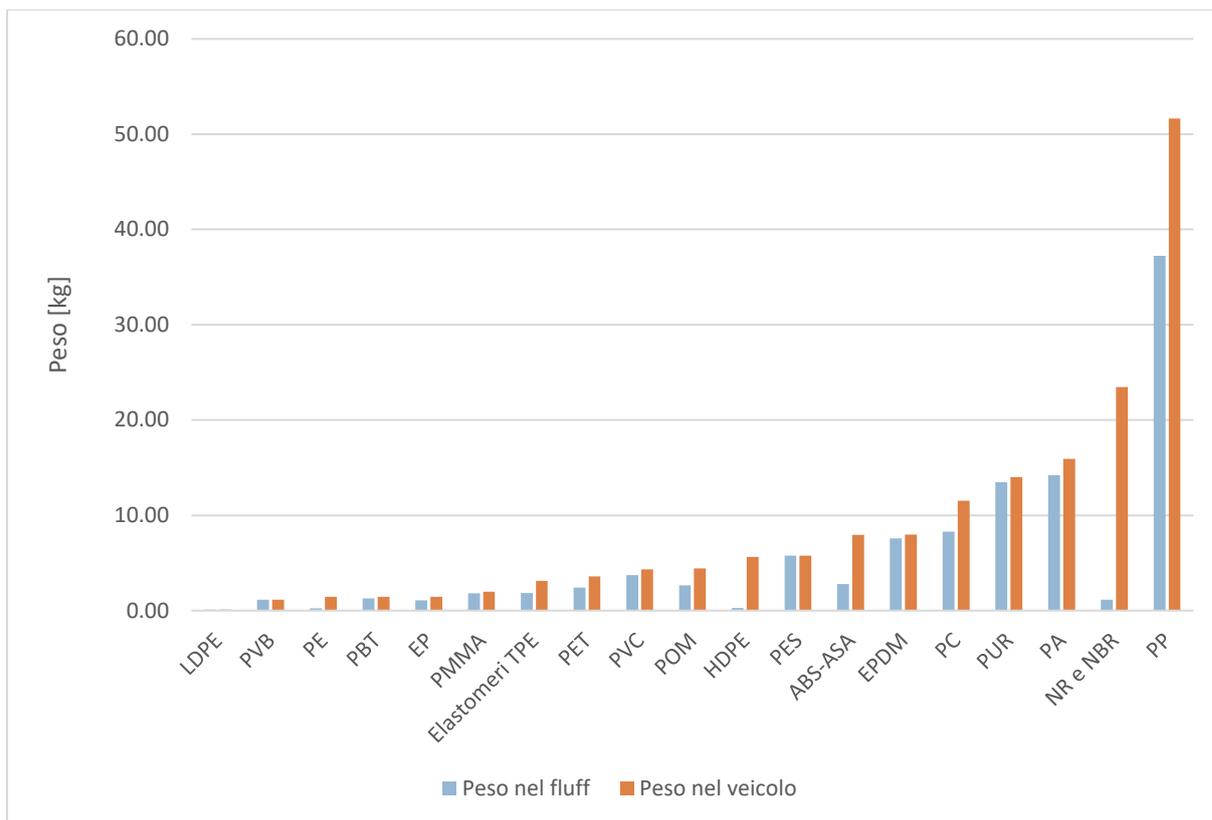


Figura 19: Confronto tra il peso dei polimeri nel veicolo e nel car fluff del veicolo segmento A

Da questo confronto emerge che il polimero che viene rimosso principalmente è la gomma naturale, grazie al recupero degli pneumatici. Altri polimeri che mostrano una differenza significativa tra i due pesi sono il polipropilene, l'HDPE e l'ABS. L'ABS subisce questo calo grazie alla rimozione del motore, nel quale è presente in quantità significativa, infatti, anche per quanto riguarda la percentuale misurata nei campioni di fluff, essa risulta minima o addirittura nulla. L'HDPE viene rimosso tramite il recupero dei serbatoi, mentre il polipropilene grazie allo smontaggio dei paraurti, batteria e coppe ruota. Nonostante questo, il polipropilene rimane il polimero che contribuisce maggiormente alla produzione di car fluff e sul quale occorrerebbe focalizzare l'attenzione se si vogliono raggiungere target più elevati di riciclo e riuso per il settore auto. Lo stesso vale per il PUR, che oltre a essere piuttosto abbondante, vede una rimozione praticamente nulla a causa della sua difficile riciclabilità, oltre al fatto di essere presente soprattutto nei sedili, ovvero un componente non facile da rimuovere e piuttosto ingombrante. Infine, siccome la poliammide risulta un polimero con elevata riciclabilità, potrebbe prestarsi come ottimo candidato nella ricerca di componenti aggiuntive da destinarsi a recupero e riciclo.

Dal confronto in Tabella 13, tra le percentuali che i polimeri rappresentano nel veicolo e nel car fluff, si può notare come, nella maggior parte dei casi, ci sia un aumento confrontando la percentuale nel veicolo a quella nel fluff. Questo dimostra ulteriormente come la plastica costituisca la frazione principale all'interno del fluff, nel quale solo il polipropilene ammonta a quasi il 20%. Gli unici polimeri

che presentano un risultato contrario, sono quelli che mostrano una sostanziale diminuzione di peso anche nel grafico illustrato precedentemente, ovvero HDPE e NR, grazie alla rimozione di serbatoio e gomme come già accennato.

Tabella 13: Percentuali dei polimeri nel veicolo e nel car fluff a confronto

POLIMERO	% nel veicolo	% nel car fluff
LDPE	0.01%	0.05%
PVB	0.12%	0.61%
PE	0.14%	0.12%
PBT	0.15%	0.67%
EP	0.15%	0.57%
PMMA	0.20%	0.95%
Elastomeri TPE	0.31%	0.97%
PET	0.36%	1.27%
PVC	0.44%	1.96%
POM	0.45%	1.40%
HDPE	0.57%	0.15%
PES	0.58%	3.03%
ABS-ASA	0.80%	1.46%
EPDM	0.80%	3.99%
PC	1.16%	4.35%
PUR	1.41%	7.09%
PA	1.60%	7.49%
NR-NBR	2.37%	0.60%
PP	5.21%	19.60%

3. Individuazione di componenti riciclabili e applicazione in campo

Successivamente all'analisi della composizione auto e delle plastiche, con l'individuazione dei polimeri più critici per la produzione di car fluff, lo studio si è focalizzato sull'obiettivo principale della task 3.4 del progetto *Reciplast*, ovvero la ricerca di potenziali componenti riciclabili oltre a quelle attualmente recuperate. Partendo dalla suddivisione realizzata tra le famiglie di polimeri, si è proceduto stilando una serie di possibili componenti candidabili al riciclo, subordinando la scelta ad alcuni criteri dettati sia da fattori pratici che economici. Solo alcune, tra tutte le componenti individuate, sono state selezionate come quelle possibilmente recuperabili in campo, considerando ulteriori criteri sulla base del lavoro che viene normalmente svolto presso i demolitori.

In seguito, la collaborazione con il Centro Recupero e Servizi di Settimo Torino (TO), ha permesso lo svolgimento in campo dello smontaggio di veicoli, con la selezione e il recupero delle componenti selezionate, insieme a una valutazione preliminare e pratica della fattibilità del processo.

3.1. Selezione e valutazione delle componenti riciclabili

3.1.1. Scelta delle componenti

L'utilizzo della plastica viene favorito dal fatto che il suo processo di produzione risulta essere molto più economico rispetto a quello di altri materiali, aspetto che disincentiva ancor di più il suo riciclo. I componenti automobilistici in plastica che attualmente vengono recuperati, sono caratterizzati dal fatto di essere significativamente pesanti e facili da rimuovere. Infatti, pneumatici, paraurti e serbatoi sono accomunati dall'essere tutti componenti con un peso intorno ai 10 kg e tendenzialmente posizionati sulla carrozzeria esterna, o comunque smontabili in poco tempo. Questo permette di aumentare il valore della componente che deve poi essere rivenduta, permettendo all'azienda demolitrice di evitare la perdita economica. Da questo deriva che la ricerca delle componenti debba essere fatta considerando come primo criterio sicuramente il peso delle stesse. Lo svantaggio legato a ciò può essere il fatto che molti dei pezzi in plastica contenuti nel veicolo siano di dimensioni relativamente piccole. Per questo, per una prima ricerca, sono stati considerati anche pezzi aventi pesi contenuti, a partire dai 200-300g, in modo da riuscire ad avere anche una panoramica iniziale generale.

Un aspetto importante è anche la complessità delle singole componenti. Date, infatti, le diverse funzioni che le varie parti devono offrire e le caratteristiche da rispettare, la maggior parte di esse sono il risultato di un insieme di componenti. Queste possono rappresentare sia fissaggi, necessari a tenere unite tutte le parti, sia rivestimenti o parti strutturali, molto spesso realizzati in materiali diversi fra loro. La presenza di sub-componenti, in vista dello scopo finale del progetto, può influire su diversi

fattori. Innanzitutto, un elevato numero di sub-componenti, aumenta le probabilità di avere un materiale eterogeneo, che quindi ostacola il processo di riciclaggio. Inoltre, può influire sullo smontaggio del componente stesso, richiedendo un maggior sforzo e quindi un tempo più elevato. Data la grandissima varietà di parti presenti, non è stato fissato un limite massimo preciso in termini di sub-componenti, ma è stata fatta una valutazione indicativa mediando anche in base agli altri criteri considerati.

Il terzo criterio che influenza la scelta delle componenti è legato, in parte, alla presenza di sub-componenti. Si tratta, infatti, della composizione materiale, che può essere più eterogenea, maggiori sono i sub-componenti. La composizione può presentarsi eterogenea sia per quanto riguarda le percentuali dei diversi materiali presenti, sia per il tipo di plastiche presenti. In entrambi i casi, l'eterogeneità complica il riciclaggio delle componenti, perché, avendo polimeri differenti, sarà necessaria un'ulteriore suddivisione o in alternativa accettare un prodotto riciclato di minor qualità. La maggior parte dei componenti individuati ha una percentuale di polimeri molto superiore rispetto a quella di altri materiali come per esempio i metalli, o per lo più sono costituiti in parte da polimeri ed elastomeri. Anche in questo caso non è stato possibile seguire delle linee guida esatte data la particolarità dell'analisi, tenendo conto, inoltre, che la suddivisione in componenti è subordinata alla modalità di compilazione del database IMDS. In generale, tutte le componenti individuate, presentano un numero di sub-componenti inferiori a cinque, e nei casi in cui risultano superiori, il numero maggiore viene compensato dal peso più significativo, al quale è stato comunque data un'importanza primaria.

3.1.2. Valutazione di fattibilità

Ottenuto questo risultato, sono state fatte ulteriori considerazioni sulle componenti trovate. Affinché possa essere incentivato il recupero di nuove componenti, il loro smontaggio deve essere sostenibile e rappresentare un potenziale vantaggio economico per il demolitore. Per questo si è ritenuto utile cercare di valutare approssimativamente quali componenti fossero le più indicate per un effettivo smontaggio in campo. In generale, un requisito importante per la bonifica del veicolo, è che lo smontaggio del pezzo non richieda un tempo eccessivo, ovvero la necessità di rimanere entro un intervallo di 1-2 minuti. In questo modo si evita di allungare eccessivamente il tempo di bonifica di un veicolo, che normalmente è di circa 1 ora. Il tempo di smontaggio è un fattore che non può essere facilmente stimato a priori a partire semplicemente dal componente, anche perché in certi casi può variare da veicolo a veicolo. Allo stesso tempo però, conoscendo indicativamente la posizione del componente, è possibile stimare il livello di difficoltà. In base alla procedura di separazione e alla posizione del componente è quindi stato attribuito un livello da 1 a 4 in base alla possibile facilità di separazione.

3.1.3. Componenti plastiche selezionate e attribuzione del livello di fattibilità

Attraverso la considerazione di tutti i criteri è stata individuata una serie di componenti, per la cui scelta il fattore determinante è stato soprattutto il peso. In Tabella 14 vengono riportati i componenti selezionati, ciascuno con il proprio peso approssimativo, il numero di subcomponenti, i principali materiali che li compongono e la stima di fattibilità. Il numero di subcomponenti viene riportato come range tenendo conto che un numero minore di 5 o 10 risulta sufficientemente piccolo e quindi accettabile, un numero maggiore di 10 può risultare problematico mentre un numero molto maggiore di 10 risulta piuttosto critico. Per quanto riguarda la fattibilità è stato assegnato un numero da 1 a 4, considerando 1 come un componente piuttosto facile da ricavare, mentre 4 come fattibilità improbabile.

Tabella 14: Caratteristiche e valutazione delle componenti riciclabili

Componenti	Peso [g]	Subcomponenti	Materiali	Fattibilità
Airbag	1100	>>10	Metalli, PA	4
Vaschetta batteria	120	<5	PP, PVC	2
Cinture di sicurezza	1800	>10	Metalli, PET, POM	2
Pannello porta	3000	>10	PP, PVC	3
Maniglia	700	>10	PA, Metalli	3
Batticalcagno	300-500	<5	PP	2
Guarnizione cristalli	1000	<10	PP, EPDM	2
Guarnizione porte	1200	<5	EPDM, Metalli	1
Guarnizione raschiavetro	200	<10	PP, EPDM	2
Manicotto radiatore	200	<5	EPDM	1
Serbatoio	8300	<5	HDPE, PE	1
Serbatoio liquido lavacristalli	600	>10	PE	3
Riparo vano ruote	700-900	<5	PP	2
Passaruota	500	<10	POM, PES	2
Fanaleria	1000-2000	>>10	PA, PP, PC, ABS	4
Sedili	58000	>>10	PUR, PES, PP, PA	4
Coppa ruota	2100	<5	PP, ASA	1
Paraurti	4000-9000	>10	PP, PC-ABS, PMMA	1
Cappelliera	1500	>10	PP, PA	2
Battivaligia	580	<5	PP, POM	2
Pillar	200-600	<5	PP/PMMA	2
Riparo sole	240	<10	HDPE, PVC	1
Mostrina presa aria	700-1000	<10	PP, TPV	3
Mobiletto centrale	1000	<5	PP	3
Filtro aria	1500	>10	PP, M,O.N.	3

Dall'analisi realizzata, è possibile osservare come le componenti con la fattibilità più bassa siano quelli con un numero elevato di subcomponenti, caratterizzate inoltre da differenti materiali o polimeri. In altri casi invece, nonostante il numero di componenti non troppo elevato, si è scelto di assegnare comunque una fattibilità piuttosto bassa a causa della posizione degli stessi. È, per esempio, il caso del mobiletto centrale e della mostrina, che necessitano probabilmente dello smontaggio di altri componenti prima di poter ottenere quello richiesto, allungando inevitabilmente il tempo di smontaggio. Tra i componenti con fattibilità "2" ve ne sono alcuni costituiti da un numero anche abbastanza elevato di componenti, come per il passaruota e la cappelliera, giustificando comunque la buona fattibilità per il fatto di essere facilmente smontabili, data la loro collocazione nella carrozzeria esterna. I candidati migliori per lo smontaggio sono, in parte, quelli che già attualmente vengono rimossi, come paraurti e serbatoio, insieme a guarnizioni, coppa ruota e riparo sole. Le guarnizioni, infatti, sono prevalentemente in EPDM e possono essere semplicemente strappate. Le coppe ruote, invece, vengono tolte insieme agli pneumatici, per cui non richiedono un ulteriore tempo aggiuntivo oltre a quello che già viene speso. Il riparo sole, infine, non richiede nessuna difficoltà di smontaggio, anche se è necessario considerare il peso esiguo che rende limitato il beneficio.

Fondamentale rimane, in ogni caso, la verifica in campo dei risultati raggiunti, in quanto il reale smontaggio delle componenti può mettere in luce difficoltà che non possono emergere da una semplice analisi teorica.

3.2. Demolizione in campo presso il CRS

La partecipazione del CRS ha permesso la realizzazione di una prova in campo di smontaggio, al fine di riscontrare la presenza e la tipologia delle componenti selezionate e realizzare una valutazione di fattibilità preliminare. L'importanza di una prova in campo risiede nel fatto di poter verificare innanzitutto la validità dei risultati dell'analisi condotta, in modo da poter confermare la sua estendibilità nel caso in cui siano presenti le componenti selezionate e i materiali corrispondano sufficientemente a quelli presentati nello studio. Oltre a questo, grazie al cronometraggio dei tempi utili allo smontaggio delle componenti, è possibile avere una prima idea di quali pezzi potrebbero effettivamente essere recuperati su larga scala garantendo una sostenibilità economica.

La prova di smontaggio è stata condotta su un veicolo differente da quelli analizzati nel presente studio, aspetto che, nel caso di riscontro positivo, rafforza l'estendibilità dei risultati ottenuti. Il segmento di appartenenza è, invece, nuovamente il segmento A. Il veicolo è stato inizialmente bonificato tramite la rimozione dei fluidi e delle sostanze potenzialmente pericolose e successivamente è stato possibile procedere con lo smontaggio. Per la prova si è considerato, inizialmente, di smontare tutte le componenti riportate in Tabella 14, con il cronometraggio dei tempi, l'osservazione e annotazione della procedura e degli eventuali strumenti per la rimozione. Non è stato però possibile pesare i componenti nell'immediato per l'assenza di una bilancia. Inoltre, siccome su ogni componente

viene riportata la sigla relativa al materiale di cui è composto, questa informazione è stata confrontata con quella individuata durante lo studio. Considerando la durata reale dello smontaggio, è stato nuovamente assegnato il livello di fattibilità, in quanto il tempo di smontaggio, avendo una durata ottimale intorno a 1-2 minuti, diventa un parametro discriminante per la realizzazione su larga scala del progetto. In Tabella 15 si riportano i componenti smontati con le loro relative caratteristiche:

Tabella 15: Componenti e caratteristiche della procedura di smontaggio

Componenti	Tempo [s]	Procedura	Fattibilità
Cinture di sicurezza	30	Tirare e tagliare	1
Pannello porta	180	Svitare le viti e tirare il pannello	4
Maniglia	60	Svitare	3
Batticalcagno	50 - 300	Svitare la vite e sbloccare il componente	2
Guarnizione cristalli	55	Strappare la guarnizione	2
Guarnizione porte	15	Strappare la guarnizione	1
Serbatoio liquido lavacristalli	240	Togliere prima paraurti e passaruota	3
Passaruota	150	Svitare le viti e rimuovere	2
Fanaleria	-	Necessaria rimozione di paraurti e altro	4
Sedili	210 - 540	Svitare le viti e dislocare i sedili	4
Coppa ruota	10	Staccare il componente	1
Cappelliera	1	Sganciare	3
Pillar	10 - 60	Sganciare agganci cintura e strappare	2
Riparo sole	2	Tirare il componente	3
Mostrina presa aria	120	Rimuovere tergicristallo e strappare	3
Mobiletto centrale	90	Svitare 3 viti e rimuovere	3
Filtro aria e copertura filtro	10 - 40	Svitare 2 viti della copertura e rimuovere	1

Come è possibile osservare, non tutte le componenti selezionate sono state effettivamente smontate, principalmente per eccessiva difficoltà di smontaggio e mancanza di tempo. Le cinture di sicurezza sono risultate essere tra le componenti migliori, data la loro facilità di smontaggio che consiste semplicemente nel tagliare la fibbia. Le cinture sono state inizialmente presentate come abbastanza eterogenee ma con lo smontaggio la parte metallica può essere facilmente separata, ottenendo un componente composto quasi esclusivamente da PET. Inoltre, all'interno del progetto *Reciplast*, alcuni dei partner si sono posti tra gli obiettivi la ricerca di un metodo di riciclo delle cinture.

Il pannello porta ha mostrato diversi punti critici tra cui la necessità di smontaggio preliminare della maniglia che rallenta l'operazione, oltre al fatto di presentarsi come un componente multimateriale, costituito da legno, tessuto e PUR, quindi difficilmente separabile. Questo ha fatto sì che la fattibilità passasse da "3" a "4", nonostante il tempo di smontaggio non fosse eccessivamente elevato.

Lo smontaggio della maniglia ha confermato la sua scarsa possibilità di recupero, trattandosi di un componente comunque multimateriale e avendo un tempo di smontaggio eccessivo rispetto alla sua modesta dimensione.

Il batticalcagno, a seconda se anteriore o posteriore, mostra tempi di smontaggio differenti. Per quello anteriore non si sono riscontrate difficoltà evidenti, mentre per quello posteriore vi è la possibilità che i sedili ostacolino in parte la rimozione. Nonostante questo particolare è stato comunque considerato come un componente che si può prestare ad essere recuperato anche a larga scala.

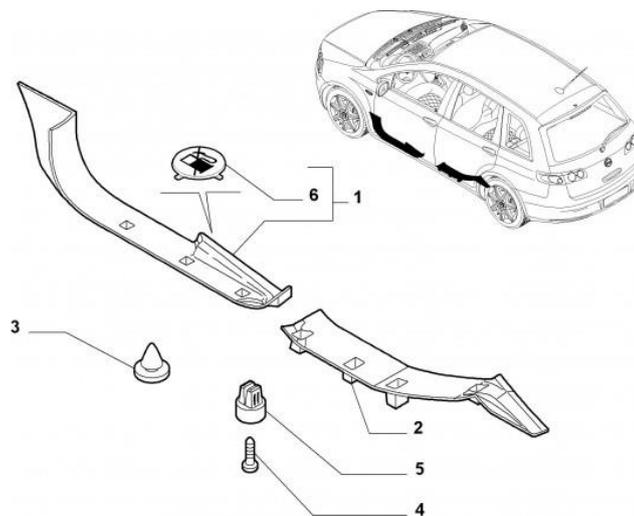


Figura 20: Posizione del batticalcagno anteriore e posteriore in un generico veicolo

Per quanto riguarda le guarnizioni, non è stato possibile rimuovere quelle raschiavetro, inizialmente definite come recuperabili. Infatti, nel caso del veicolo in questione, vi era l'impossibilità di abbassare i finestrini automatici a causa dell'assenza di chiave. È importante tenere in considerazione che questo problema potrebbe presentarsi comunemente, insieme all'impossibilità di abbassare completamente i finestrini anche nel caso di meccanismo a manovella. Questa, infatti, è un'altra delle difficoltà incontrate sia nella rimozione delle guarnizioni raschiavetro che in quelle dei cristalli, nella quali, la parte finale rimaneva bloccata dal finestrino non completamente abbassato. È stato però possibile recuperare la restante parte delle guarnizioni cristalli semplicemente strappandole. Nessuna difficoltà è stata riscontrata nella rimozione delle guarnizioni porte che, oltretutto, si presentano come un componente omogeneo grazie all'assenza dell'anima in metallo, per cui è stata attribuita fattibilità "1". Tra le guarnizioni vi era anche quella del portellone, la cui rimozione è molto semplice una volta aperto il portellone. La sua apertura può rappresentare un'altra criticità nella rimozione delle guarnizioni, in quanto, nel caso esaminato, mancando la chiave, è stato necessario ricorrere all'apertura tramite muletto.

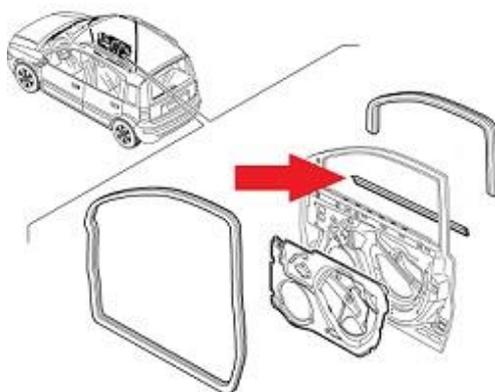


Figura 21: da sinistra guarnizione porta, in rosso guarnizione raschiavetro, guarnizione cristallo

Il serbatoio del liquido lavavetri ha mostrato difficoltà nella rimozione a causa della sua posizione che richiede lo smontaggio preliminare di altri componenti, ed un tempo di 4 minuti, ritenuto eccessivo rispetto alla sua grandezza.

I fanali e i sedili risultano essere tra i componenti più critici e difficili da smontare. Per la rimozione dei fanali è necessaria uno smontaggio preliminare del paraurti e del locary e, considerando la sua eterogeneità, risulterebbe molto ardua anche la separazione dei diversi materiali. Per i sedili, invece, la difficoltà è dovuta soprattutto all'ingombro, in particolare di quelli posteriori, che hanno richiesto un tempo di quasi 10 minuti. Nonostante queste difficoltà, è anche questo un componente per il quale il progetto *Reciplast* vorrebbe proporre un'alternativa allo smaltimento in discarica, a causa del fatto che il PUR rappresenta uno delle plastiche più abbondanti nel fluff.



Figura 22: Sedile anteriore smontato

Altri componenti validi per il recupero sono le coppe ruote, che talvolta infatti vengono già smontate attualmente, i pillar e il filtro aria. I pillar, a seconda della posizione, possono richiedere più o meno tempo, infatti nel caso del pillar posteriore è stato necessario smontare gli agganci della cintura per la sua rimozione. Essendo quasi esclusivamente in PP, si presentano come ottimi candidati per il recupero e riciclo.



Figura 23: Filtro dell'aria



Figura 24: Coppa ruota

Infine, si possono riscontrare difficoltà nello smontaggio del mobiletto centrale a causa della presenza del sedile anteriore. Essendo questo già stato rimosso il tempo effettivo di smontaggio potrebbe essere maggiore. Per la rimozione della mostrina, invece, sarebbe necessario prima lo smontaggio del tergicristallo, per cui la durata risulta pari a 2 minuti.

3.3. Valutazione dei risultati ottenuti

Sulla base dei risultati ottenuti dalla prova di smontaggio è possibile fare una valutazione dell'incidenza che provocherebbe l'eliminazione di alcuni dei componenti scelti. Tra le componenti selezionate, è ragionevole tenere conto che solo lo smontaggio di quelle a cui è stato assegnato un livello di fattibilità "1" o "2", possa essere ritenuto sostenibile, a livello soprattutto economico, dalle aziende demolitrici. Con la rimozione di tutte le componenti così individuate, si otterrebbe la separazione di 25 componenti per un peso totale di 20 kg di cui circa 14 kg sono polimeri ed elastomeri, senza considerare il batticalcagno posteriore e le guarnizioni raschiavetro che, in altre condizioni, potrebbero essere anch'essi smontati.

Il target richiesto dalla direttiva europea per il raggiungimento di un tasso di riciclo dell'85% equivale a riciclare 39 kg aggiuntivi, per un totale di 193 kg, rispetto ai 154 kg riciclati con il tasso dell'80%. Allo stesso tempo l'aumento dall'85% al 95% del tasso di riciclo e recupero, comporterebbe il trattamento di 93 kg aggiuntivi, passando da 51 a 145 kg. Insieme alla separazione meccanica del residuo da autodemolizione post frantumazione, il raggiungimento di tassi di smantellamento più elevati risulta una valida opzione per il raggiungimento di questi nuovi target. Dal punto di vista ambientale, l'adozione di un migliore smantellamento fa sì che l'incremento dei tassi di riciclo e recupero dipenda da una serie di fattori, tra cui:

- La composizione dei materiali che non rappresentano più un rifiuto, in particolare la grandezza della frazione plastica e la composizione delle resine di quest'ultima;
- L'efficienza del riciclo in termini di quantità di materiale vergine risparmiato per una certa quantità di materiale riciclato, ovvero il tasso di sostituzione;

Le componenti da rimuovere sono state selezionate anche sulla base della loro composizione, cercando di evitare quei pezzi costituiti da un numero elevato di sub-componenti. Per questo motivo, si potrebbe assicurare l'ottenimento di materiali piuttosto omogenei, facilitando, quindi, il possibile futuro riciclo, che dovrebbe risultare più efficiente rispetto a eventuali pezzi di plastica ottenuti da un trattamento di separazione post-frantumazione.

L'altro aspetto che migliora l'impatto che la demolizione di veicoli ha sull'ambiente, riguarda la produzione di car fluff. Il problema maggiore legato al car fluff è il fatto che il suo smaltimento può avvenire quasi esclusivamente tramite discarica, soprattutto in Italia, dove il recupero energetico non è ancora realmente realizzato. Sulla base della prova di smontaggio quindi, la rimozione di 14 kg di plastica, eviterebbe la produzione di altrettanti chili di rifiuto post-frantumazione, siccome le plastiche, ad oggi, non vengono sostanzialmente recuperate dall'ASR.

Nel grafico in Figura 25 viene riportato il confronto tra il car fluff che si otterrebbe dal veicolo segmento A, con e senza rimozione delle componenti. Dal confronto si osserva come effettivamente alcuni polimeri subiscano una diminuzione abbastanza significativa nel peso, come per il PP, l'EPDM

e gli elastomeri. Il polipropilene, essendo il polimero più abbondante, mostra una rimozione maggiore data la sua presenza nella maggior parte delle componenti, con l'eliminazione di oltre 10 kg. Il peso di EPDM ed elastomeri diminuisce grazie alla rimozione delle guarnizioni. Rimane importante il peso di polimeri come poliammide e PUR, che vedono una diminuzione praticamente nulla. Questo è dovuto alla difficoltà di separazione dei sedili, l'unico componente che potrebbe contribuire a una riduzione del PUR. Con il loro elevato tempo di smontaggio e un riciclo che, al momento, prevede quasi esclusivamente l'utilizzo del PUR come filler e non la possibilità di ricreare un vero e proprio componente da materiale riciclato, è improbabile che possa partecipare al raggiungimento del target. Nonostante questo, i sedili sono stati comunque prelevati in quanto, all'interno del progetto *Reciplast*, vi è l'obiettivo di trovarne l'impiego come materiale riciclato. Il problema del recupero della poliammide, invece, risiede nel fatto che è presente in molte parti ma in piccole quantità, mentre i componenti dove ricopre la percentuale maggiore in composizione, sono difficili da rimuovere. È questo il caso, infatti, di maniglie, pedali, fanali, mentre solo le coppe ruote sono tra i componenti in PA separabili.

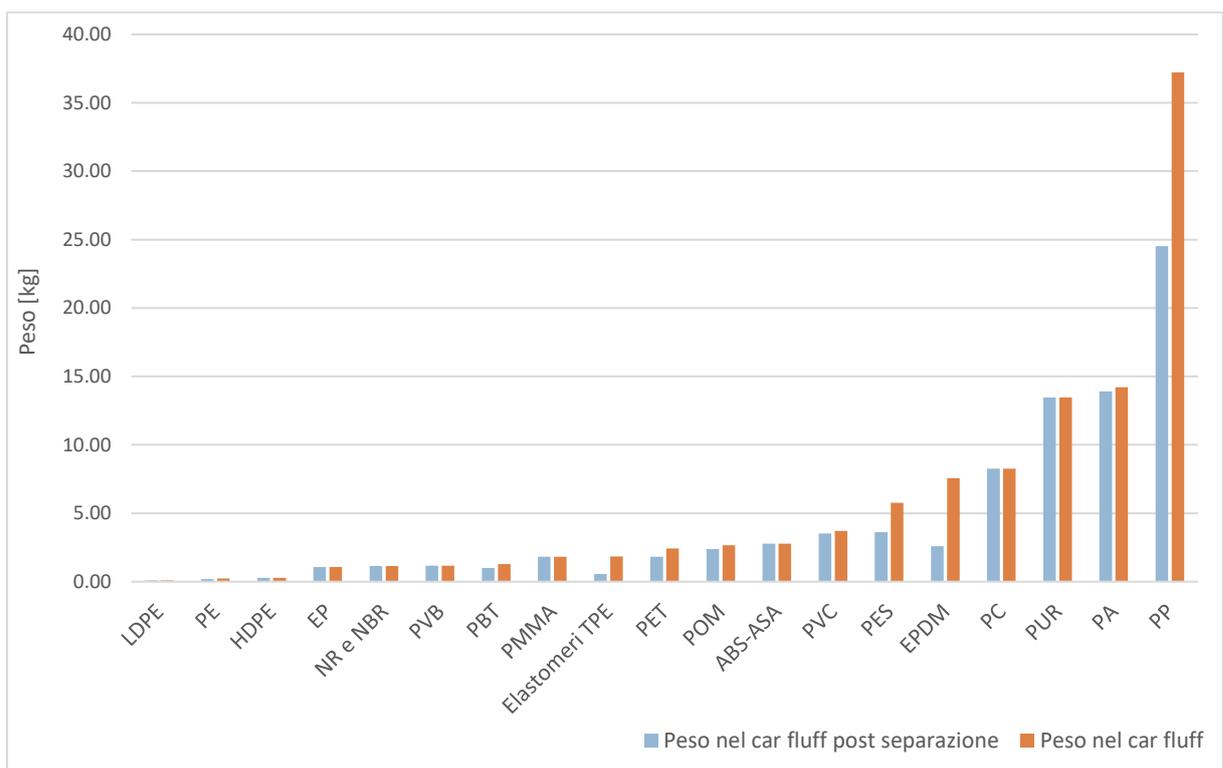


Figura 25: Confronto tra peso dei polimeri nel car fluff con e senza separazione di componenti

L'apporto della plastica totale alla composizione del fluff, con questa separazione, passa dal 68.5% al 61.5%, con una riduzione abbastanza interessante del peso totale di polimeri nel fluff. Si può affermare, quindi, che è possibile migliorare ulteriormente l'efficienza dello smantellamento, visto comunque il peso ancora elevato che i polimeri ricoprono nel fluff. Questo ulteriore spinta nel recupero, però, dipende molto dal fattore economico, che rimane imprescindibile per definire la

fattibilità di una nuova tecnologia o pratica. Inoltre, stanno emergendo anche nuove tecnologie per migliorare l'efficienza della separazione del car fluff, per cui verrà anche confrontata la convenienza di una modalità rispetto all'altra.

Analizzando la prova dal punto di vista economico, uno dei vantaggi può essere che una miglioria nell'operazione di smontaggio è facilmente adottabile dal punto di vista tecnico. Allo stesso tempo essa è strettamente dipendente da diversi costi, tra cui quello dello smaltimento in discarica, così come dai costi marginali imputabili allo smontaggio di pezzi aggiuntivi. Il costo dello smontaggio di un veicolo è variabile e può dipendere sia dal tipo di auto che dall'accuratezza dell'operazione stessa, e viene normalmente coperto dai profitti derivanti dalla vendita dei pezzi o dei materiali. In Francia, per esempio, il costo di smantellamento viene stimato intorno ai 330 €, con un valore delle componenti vendute di circa 495 € [29]. Anche i costi del riciclo dei materiali provenienti da smontaggio di veicoli a fine vita risultano essere molto variabili e funzione del costo marginale delle operazioni di smontaggio. Il costo della rimozione di alcuni grandi componenti (per esempio paraurti o sezioni in vetro) può risultare relativamente efficiente, mentre il costo marginale può mostrare un aumento considerevole, maggiore è il peso del materiale smontato. Inoltre, un altro fattore che influenza notevolmente il costo è il tempo richiesto per l'incremento dei livelli di smontaggio delle plastiche. Infatti, oltre un certo valore limite del peso di plastiche smontate, si osserva una crescente difficoltà nello smantellamento, espressa mediante un evidente aumento del tempo. La correlazione si può notare osservando i seguenti grafici, dai quali si deduce anche che, fino a quantità relativamente esigue di plastiche rimosse (30-40kg al massimo), lo smontaggio può essere portato a termine con un costo moderato di 0.2-0.3 €/kg [29].

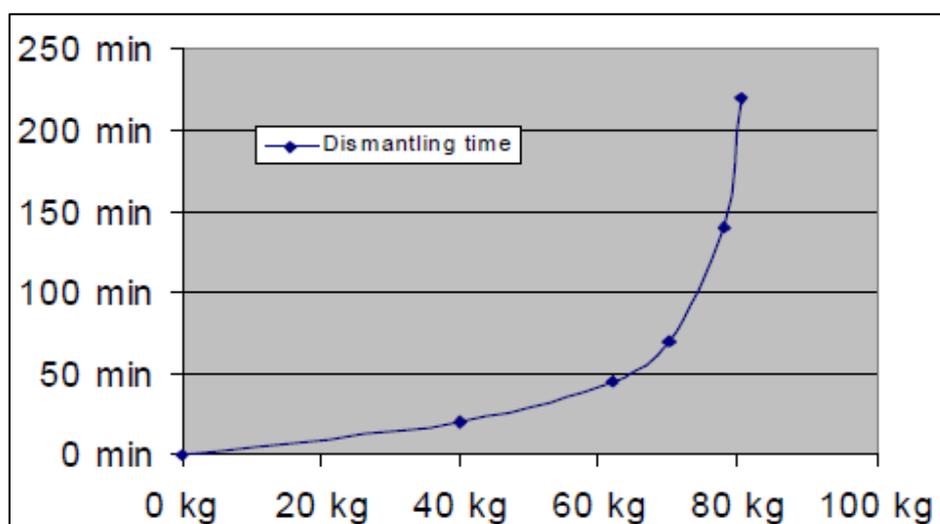


Figura 26: Tempo di smontaggio in funzione del peso delle plastiche (plastiche totali 160kg)

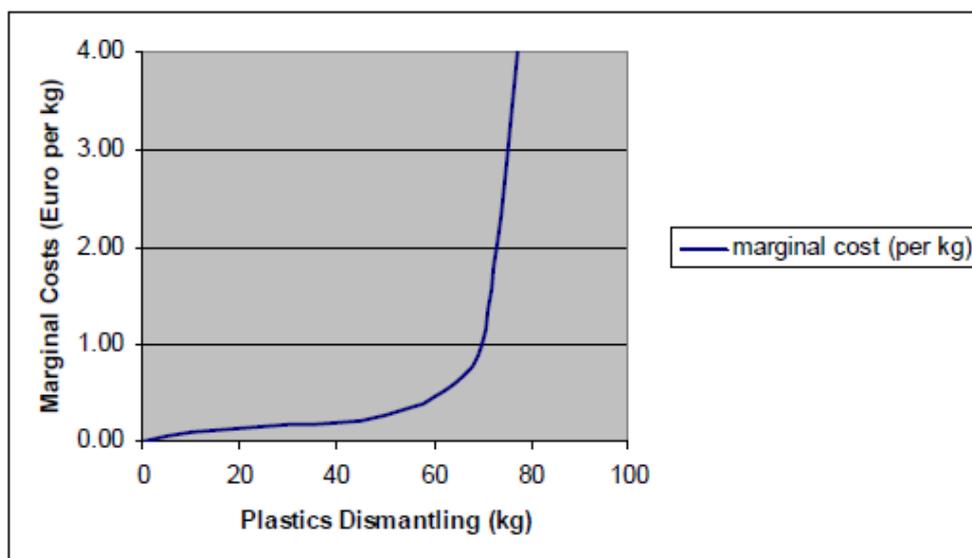


Figura 27: Costo marginale in funzione dello smontaggio di plastiche

Facendo riferimento al grafico in Figura 27, un peso di circa 14 kg corrisponde a un costo di smontaggio piuttosto sostenibile di circa 0.3 €/kg, per un totale di 4.37€ aggiuntivi per ogni veicolo smontato. Il costo per kg viene stimato in base alla paga media europea degli operai, per cui può subire variazioni a seconda del Paese in cui avviene lo smantellamento. Questo costo aggiuntivo può essere compensato dalla vendita della plastica stessa come materia prima secondaria destinata a riciclo. Inoltre, è importante tenere presente che si tratta di parti omogenee di differenti plastiche, in quanto i singoli componenti sono stati selezionati tra quelli aventi una composizione più omogenea. Questa caratteristica aumenta il valore dei componenti, permettendo di essere inviati a un riciclo omogeneo, quindi con efficienza maggiore.

Con riferimento alle statistiche Eurostat sugli indici di prezzo delle materie secondarie, è possibile osservare l'andamento del prezzo di vendita dei rifiuti plastici negli ultimi 14 anni e come esso sia dipendente dalla domanda di materiale plastico secondario e anche dal prezzo del greggio che influenza, invece, il costo di produzione della materia plastica vergine. Dal grafico in Figura 28, si nota che, prendendo come riferimento gli ultimi due anni, il prezzo di vendita è rimasto costante e pari a 320 €/t [30].

Sulla base di questo prezzo, è possibile calcolare il ricavo derivante dalla potenziale vendita dei componenti rimossi, che ammonterebbe a 4.66€, ottenendo quindi un utile di 0.29€.

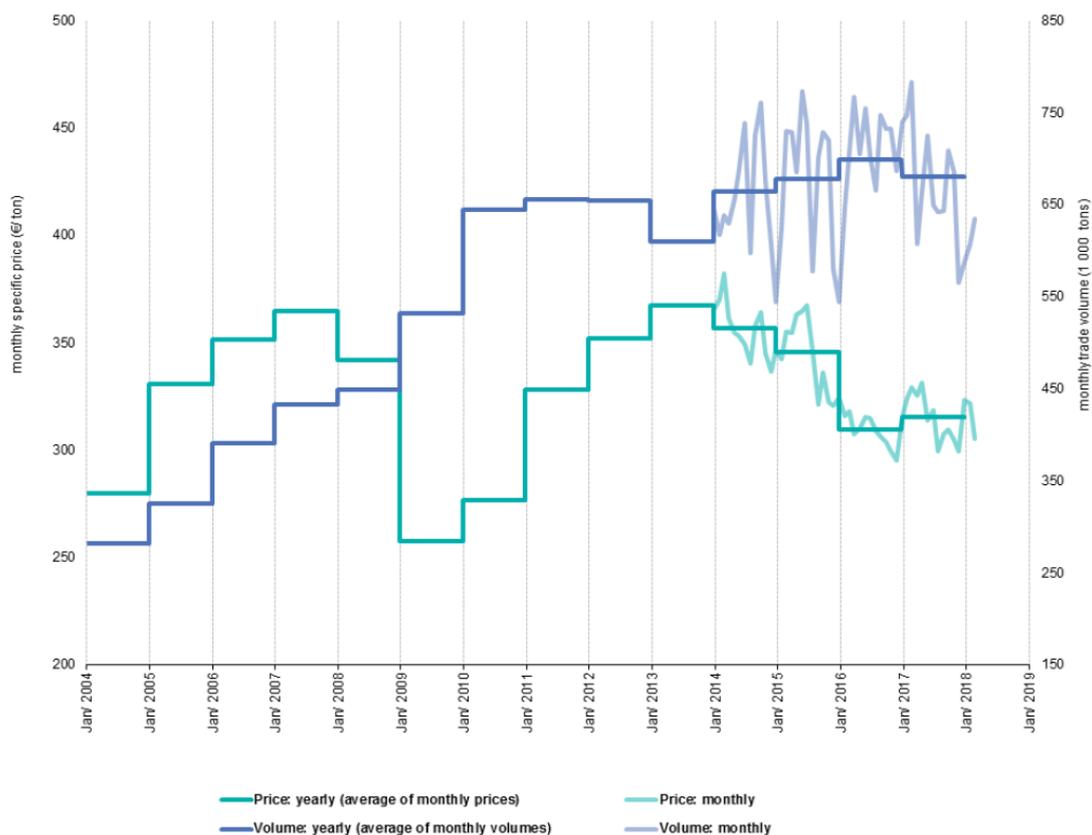


Figura 28: Indici di prezzo e volumi di vendita per rifiuti plastici nell'EU-28 fino a Marzo 2018

Un altro fattore da considerare a vantaggio di un tasso di smontaggio più elevato è che la rimozione di parti plastiche permette di evitare la produzione di altrettanti chili di rifiuto, compensando quindi il costo della rimozione con un minor costo di smaltimento in discarica. Come si deduce dai valori riportati nella tabella sottostante, il costo di smaltimento varia anch'esso a seconda del Paese, così come il costo di smontaggio.

Tabella 16: Costo di smaltimento dell'ASR in diversi paesi [31]

Paese	Costo [€/t]
Austria	140
Belgio	55
Danimarca	70-110
Francia	40-60
Germania	60-170
Italia	75-80
Olanda	70-90
Spagna	20-60
Svezia	90-100
Regno Unito	30-35
Polonia	25-30
Ungheria	40
Repubblica Ceca	30
Media	67.3

Se si considera il costo medio europeo di smaltimento in discarica dell'ASR, il risparmio derivante dalla separazione dei 14 kg di componenti risulta pari a 0.98€, con un guadagno complessivo di 1.27€.

Se si vuole fare riferimento a un'ipotetica applicazione in Italia, è possibile fare una stima economica tenendo conto che per ogni veicolo da inviare a demolizione vengano rimossi circa 14kg di componenti plastici da riciclare e recuperare. Tenendo presente che in Italia, nel 2018, i veicoli inviati a demolizione sono stati 1.109.958 e utilizzando un costo di smaltimento dell'ASR di 77.5 €/t, si ottiene il seguente risultato:

Tabella 17: Costi e ricavi dello smontaggio di componenti plastiche applicato in Italia

Veicoli demoliti	1.109.958
Plastica totale rimossa [t]	16172
Costo rimozione plastica [mln€]	4.85
Ricavo vendita plastica [mln€]	5.18
Risparmio da smaltimento ASR [mln€]	1.25
Utile netto [mln€]	1.58

Pensando quindi di applicare questa soluzione in Italia, essa risulta una pratica sostenibile economicamente, in grado di apportare benefici ambientali. Da alcuni dati Eurostat risulta che nel 2003, dei 40 milioni di tonnellate di plastiche consumate in Europa, circa 3.1 milioni sono state riciclate. Di queste, 0.4 milioni di tonnellate sono state riciclate fuori dall'Europa, data l'elevata richiesta di materie prime secondarie plastiche. Nel 2004, si è registrato un profitto di 310mln € dalla vendita all'estero di 1.36 milioni di t di plastica. Questa domanda ha visto una crescita che si presume continuerà nei prossimi anni, apparendo come una prospettiva positiva alla luce dell'estensione di questa soluzione, grazie alla sicurezza di un introito derivante dall'aumento delle plastiche recuperate da veicoli a fine vita.

4. Una nuova alternativa nel riciclo di componenti plastici da end-of-life vehicles

4.1. Tecnologie attuali e problematiche

Data la crescente attenzione degli ultimi anni riguardante la plastica e il suo smaltimento, l'incremento del suo tasso di riciclo insieme allo sviluppo di nuove tecnologie vengono posti tra le priorità per il raggiungimento di un'economia più green e sostenibile. Il riciclo della plastica risulta essere molto dipendente dallo stato in cui si trova il rifiuto plastico e quindi anche dal tipo di produzione o settore da cui proviene. In alcuni casi, il rifiuto plastico può essere fuso e processato nuovamente per ricoprire lo stesso uso per cui era stato prodotto originariamente, come nel caso di bottiglie o tubi. Questo rappresenta il tipo di riciclo con maggiori benefici, in quanto permette di rispondere alle esigenze di un'economia circolare closed-loop, tramite il reimpiego di manufatti riciclati per il loro utilizzo originario, evitando problemi di riciclo di plastiche eterogenee e limitando l'introduzione di materiale vergine. Allo stesso tempo, non è facilmente realizzabile, data la maggioranza di flussi di rifiuti plastici eterogenei, meno adatti alla produzione di manufatti specifici, in particolare quando questi richiedono precise caratteristiche di resistenza a determinati fattori. In questi casi il loro utilizzo prevalente è per applicazioni di natura non tecnica, andando a sostituire materiali come legno e cemento. Il problema maggiore di questo tipo di riciclo è che non è possibile evitare la produzione di materiale vergine, risultando così limitato il contributo al raggiungimento di minori impatti ambientali. In altri casi ancora si può ricorrere a soluzioni come la depolimerizzazione o la conversione a gas di sintesi, prendendo il nome di riciclo a materia prima in quanto in questo caso il processo di riciclo interviene anche sulla struttura chimica del materiale, a differenza, invece, del riciclo meccanico. Proprio il fatto che il riciclo a materia prima comporti una sostanziale modifica della struttura, con l'obiettivo in certi casi, addirittura di riportare il polimero alla sua forma monomerica, fa sì che venga impiegato un elevato consumo di risorse ed energia, a causa del quale è necessario valutare se effettivamente ci siano dei benefici sostanziali.

Per quanto riguarda le tecnologie impiegate nel recupero e riciclo del flusso di rifiuti plastici proveniente da veicoli a fine vita, la maggior parte appartengono alle categorie recupero energetico e riciclo a materia prima. La tipologia di plastica trattata è quasi esclusivamente un mix dei polimeri presenti nel rifiuto, proprio a causa del fatto che, una volta avvenuta la frantumazione, non viene realizzata una separazione meccanica sul car fluff, essendo essa dispendiosa e non abbastanza efficiente. Come già riportato in precedenza, il miglior trattamento che il fluff può subire è quello del recupero energetico tramite incenerimento, che però al momento trova, in parte, ostacoli a causa delle normative relative agli impianti di incenerimento. Di seguito vengono elencati alcuni processi specifici applicati nelle tre categorie di recupero e riciclo:

- Il riciclo meccanico che più viene adottato in ambito end-of-life vehicles è quello che riguarda il riciclo dei serbatoi in HDPE, insieme a tecnologie fisiche a base di solventi per il recupero di polimeri come PS, ABS E PVB.
- Il riciclo a materia prima vede l'applicazione della maggior parte dei processi per il recupero di PA 6 e PA6,6, tra cui idrolisi, depolimerizzazione acida e alcalina e aminolisi. Anche il PU può essere trattato tramite metodi di depolimerizzazione chimica attraverso idrolisi e glicolisi, mentre per l'ASR prevale l'utilizzo di pirolisi e gassificazione.
- Il recupero energetico viene adottato per il fluff tramite incenerimento con altre tipologie di rifiuti, oppure con l'utilizzo di tecnologie congiunte gassificazione e combustione o pirolisi e combustione [20].

Un altro aspetto a discapito di un agevole riciclo dei rifiuti plastici da veicoli a fine vita è la presenza dei materiali compositi. Accanto, infatti, ai vantaggi derivanti dall'introduzione della plastica, vi sono stati i benefici apportati da una nuova classe di materiali, ovvero quella dei materiali compositi con l'utilizzo di matrici polimeriche. Le plastiche con fibre rinforzate hanno permesso di combinare le ottime proprietà base dei polimeri, tra cui leggerezza, lavorabilità, resistenza a corrosione, con aggiuntive proprietà meccaniche. Grazie a questi materiali, è stato possibile accelerare ancor di più la sostituzione di componenti metalliche all'interno di settori come quello aerospaziale e automotive, permettendo la realizzazione di parti leggere ma anche rinforzate meccanicamente, caratteristica che prima, per l'utilizzo di alcune componenti, poteva essere garantita solo dalle leghe metalliche. I filler che possono trovare utilizzo nelle matrici polimeriche possono essere di diverse tipologie, a seconda delle proprietà aggiuntive che si vogliono conferire, appartenendo a classi chimiche come: ossidi, sali, silicati, elementi singoli e filler organici.

Groups	Examples
<i>Inorganics</i>	
Oxides	Glass, SiO ₂ , ZnO, Al ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ and MgO
Hydroxides	Mg(OH) ₂ and Al(OH) ₃
Salts	CaCO ₃ , CaSO ₄ , BaSO ₄ , hydrotalcite and phosphates
Silicates	Talc, kaolin, mica, montmorillonite, wollastonite, asbestos and feldspar
Metals	Steel and boron
<i>Organics</i>	
Carbon, graphite	Carbon fibers and nanotubes, carbon black, graphite fibers and flakes
Natural polymers	Cellulose and wood fibers, starch, cotton, sisal and flax,
Synthetic polymers	Polyester, aramid, polyamide and polyvinyl alcohol fibers

Figura 29: Classificazione chimica dei filler

Alcuni esempi di filler possono essere:

- L'idrossido di alluminio che conferisce maggiore resistenza al calore;

- Carbonato di calcio per aumentare durezza, resistenza all'impatto e flessione della plastica;
- Talco per ottenere maggiore rigidità e resistenza, soprattutto in matrici a base di polipropilene;
- Fibre di vetro per il miglioramento di proprietà come durabilità, resistenza a trazione, resistività;
- Sfere di metalli o leghe;
- Elementi organici come carbonio o grafite.

Le resine che possono essere utilizzate per costituire la matrice del composito possono essere sia termoplastiche (in particolare polietilene, polipropilene e polivinilcloruro), che termoindurenti (resina epossidica, poliuretano). La percentuale di caricamento del filler nelle matrici non è fissa, ma dipende sia dalla struttura del polimero, che dalla chimica della superficie. Da queste, infatti, dipende l'interazione che si ottiene tra le particelle e la matrice, che a sua volta influenza quindi le proprietà delle plastiche caricate. Inoltre, a seconda del tipo di applicazione futura del composito, il livello di carica potrà essere indicativamente tra il 20% e il 40%, andando a modificare in maniera più o meno sostanziale le proprietà base dei polimeri. Una delle maggiori difficoltà che si può riscontrare nel riciclo di questi materiali è la loro natura multifase, che può comprendere anche tre componenti: fibre rinforzanti, matrice in resina e filler. Oltre all'eterogeneità del materiale, si aggiunge il fatto che, in questo modo, il riciclo dei polimeri termoindurenti risulta essere ancora più ostacolato, per il fatto che la loro già naturale assenza di predisposizione al riciclo, una volta avvenuta la frantumazione, si sommerebbe allo svantaggio di ottenere un insieme multimateriale. I metodi che attualmente possono essere impiegati per il riciclo dei materiali compositi sono:

- Riciclo meccanico: consiste nella frantumazione e granulazione del materiale, dopo le quali si ottengono una frazione grezza di natura fibrosa e un prodotto fine di natura polverosa, riutilizzabili nei composti per stampaggio, rispettivamente ad impasto o in fogli;
- Riciclo termico: ha l'obiettivo di scomporre i compositi nelle loro matrici e filler, riducendoli alle loro forme originarie di polimeri e sostanze chimiche;
- Riciclo chimico: converte i polimeri in monomeri mediante la solvolisi e la solvolisi sub-supercritica.

L'incenerimento non è considerato tra i metodi più favorevoli, soprattutto nel caso di compositi termoindurenti, a causa dell'elevato contenuto inorganico che riduce il quantitativo di energia disponibile. Per quanto riguarda il riciclo di tipo termico, come per esempio la pirolisi, il maggiore problema è legato al fatto che vengono richieste delle temperature molto elevate per far avvenire il processo. Questo comporta, al tempo stesso, una degradazione delle proprietà dei filler, così come elevati costi di riscaldamento che possono essere prossimi o superiori al valore del prodotto estratto. Operando, infatti, a temperature comprese indicativamente tra 450 e 650 °C, la resistenza delle fibre recuperate si riduce del 50%, lasciando inoltre le fibre con un orientamento casuale, fattore che riduce la loro efficacia. Il riciclo di tipo chimico, invece, può risultare efficace ma viene accompagnato dalla

produzione di un grosso quantitativo di rifiuti chimici prodotti durante il processo, oltre al fatto che risulta opportuna un'ulteriore elaborazione successiva per il recupero delle fibre. Dal punto di vista economico, il riciclo meccanico appare come quello più sostenibile, non senza però alcune controversie. Il problema di utilizzare compositi rigranulati come filler o rinforzo in una nuova matrice, è che le proprietà meccaniche sono molto più ridotte rispetto a quelle del materiale vergine, per cui si richiede comunque un sostanziale apporto di materia vergine nella produzione del nuovo composito. Si può affermare che un contenuto pari al 30% di materiale rimacinato nel prodotto riciclato, comporta una riduzione della resistenza a flessione pari al 40%. Questo è dovuto al legame più debole che si crea tra la resina e il materiale riciclato, oltre che all'effettivo minor contenuto di fibre del nuovo materiale [32].

Gli ostacoli maggiori, quindi, risiedono prima di tutto nel fatto che, a differenza di materiali come acciaio e alluminio, i compositi non presentano degli sfridi di lavorazione con un reale valore economico, problema che ha già ostacolato, almeno inizialmente, la necessità ambientale di un riciclo di plastica più elevato. A questo, si aggiunge lo svantaggio che, seppur i metodi di riciclo siano diversi e potenzialmente applicabili, il prodotto che ne deriva risulta essere carente in termini di caratteristiche meccaniche, ovvero nella loro funzione fondamentale che svolgono in qualità di filler [33]. In questo studio viene proposta una possibile alternativa per riciclare le plastiche derivanti da veicoli a fine vita, al fine di valutare l'utilizzo di un processo di riciclo con l'introduzione di grafene: un materiale che potrebbe risolvere le problematiche derivanti dal recupero dei materiali compositi e soprattutto agevolare l'utilizzo di componenti plastici riciclati, garantendo le caratteristiche richieste per il loro uso come nuovi componenti auto.

4.2. Un'alternativa ai filler: il grafene

4.2.1. Proprietà e tipologie

Il carbonio è un elemento chimico in grado di formare legami chimici di tipo diverso, che gli permette di presentarsi in natura in forme diverse, dette anche allotropiche, caratterizzate da strutture chimiche differenti. Tra queste vi sono: il diamante, la grafite, nanotubi di carbonio e fullerene. Ogni forma è caratterizzata da proprietà diverse, passando dalla durezza propria del diamante, alle strutture planari nel caso della grafite che conferiscono forze più deboli. I nanotubi presentano, invece, una struttura unidimensionale, mentre il fullerene zero-dimensionale. L'unica forma che ancora non era stato possibile ottenere e che si pensava non esistesse, fino al 2004, era quella bidimensionale. A partire dalla forma tridimensionale della grafite, è stato possibile estrarre un singolo foglio costituito da un monostrato di atomi. Essendo la grafite un materiale stratificato, può essere visto come un insieme di strati di grafene bidimensionali, debolmente legati tra loro. La soluzione di partire da cristalli tridimensionali, per ottenere una forma a dimensione inferiore, ha permesso di risolvere alcuni dei

problemi legati al tentativo di isolare questa forma bidimensionale del carbonio, che appariva come inizialmente instabile.

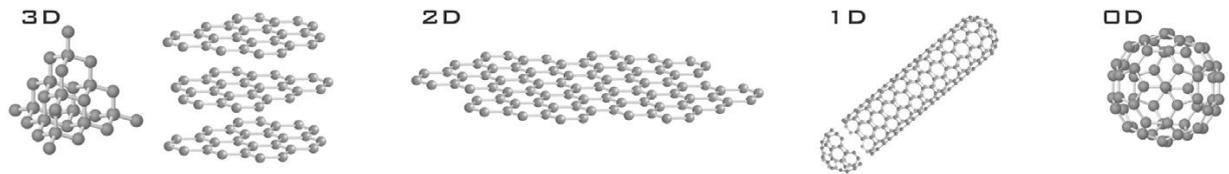


Figura 30: Strutture di diverse forme allotropiche di carbonio. Da sinistra: diamante e grafite, grafene, nanotubo, fullerene

Il grafene è tecnicamente un non-metallo, ma grazie alle sue proprietà simili ad un metallo conduttore, viene definito come un quasi-metallo. La sua particolarità risiede nell'aver una struttura esagonale con un elettrone libero per ogni atomo di carbonio, conferendo un'elevata conducibilità elettrica. Il grafene mostra anche ottime proprietà ottiche, termiche e meccaniche. Si tratta, infatti, di un materiale molto trasparente ma in grado di assorbire fino al 2.3% di luce bianca, con meno dello 0.1% di riflettanza. La sua conduttività termica pari a 3000-5000 W/mK a temperatura ambiente lo rende un conduttore migliore del diamante, mentre grazie al suo modulo di Young pari a 1Tpa è uno dei materiali più resistenti. Inoltre, possiede la più alta conducibilità elettrica intrinseca conosciuta, pari a $6 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$, insieme alla peculiarità di essere il più sottile nano-filler in due dimensioni scoperto fino ad oggi. Altre proprietà sono quelle di avere la più alta superficie specifica, elevata flessibilità e resistenza a corrosione. Queste caratteristiche permettono al grafene di poter essere potenzialmente impiegato in moltissimi campi tra cui conversione e immagazzinamento di energia, applicazioni elettroniche, materiali di interfaccia termica, etc.

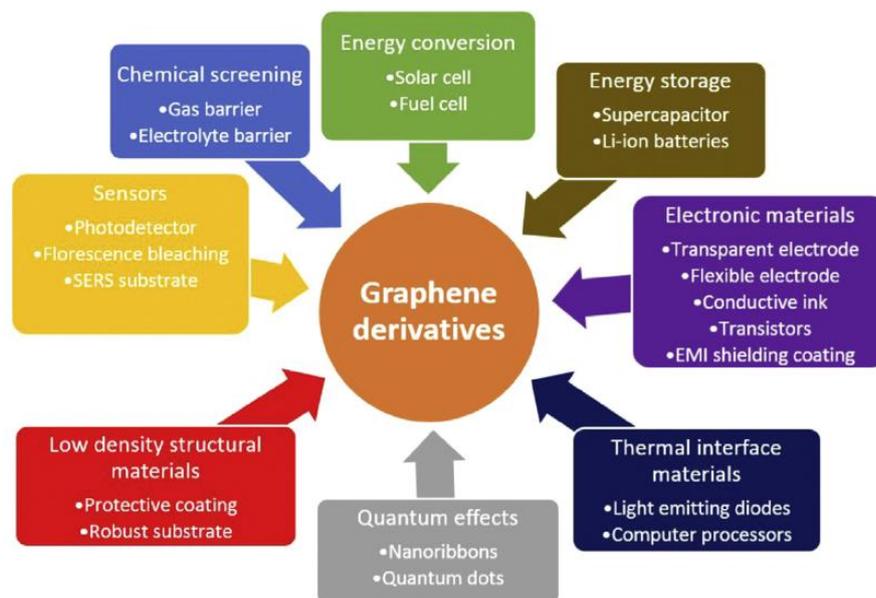


Figura 31: Possibili campi di applicazioni del grafene e suoi derivati

Nonostante il singolo strato di grafene sia la forma ideale che si possa ottenere, nella quale si ritrovano le migliori proprietà, esistono diverse tipologie di grafene, a seconda della modalità con cui viene ottenuto. Ciò che effettivamente si ottiene è un materiale dalla forma simile a piastrine o fiocchi, ovvero grafene poco stratificato con alcuni gradi di difetto come contenuto di ossigeno o struttura parzialmente amorfa. Con il termine grafene si fa riferimento a una varietà di materiali che differiscono per struttura, forma e proprietà, tra queste vi sono:

- Nanonastri di grafene ovvero sottili strisce di grafene;
- Fiocchi di grafene costituiti da scaglie di grafene mono-strato, solitamente in soluzione;
- Nanoplastrine di grafene che si presentano come piccole particelle arrotondate;
- Ossido di grafene, ovvero fogli di grafene costituiti da carbonio, ossigeno e idrogeno.

Questa suddivisione viene adottata anche a seconda del grado di purezza e quindi di spessore dei fogli ottenuti. Il singolo strato di grafene, infatti, è la forma di grafene più pura ma che richiede anche il costo maggiore, oltre che un limitato potenziale di applicabilità. L'ossido di grafene si presenta come un nano-foglio di atomi di carbonio altamente ossidati, presentando un'elevata solubilità e area specifica, con proprietà meccaniche ridotte rispetto al grafene puro. La tipologia di grafene che effettivamente trova maggior impiego è quello con un numero di strati variabili tra tre e dieci, riuscendo a mantenere la maggior parte delle proprietà del grafene puro con un costo non eccessivamente elevato. Quando il numero di strati è superiore a dieci, il costo di produzione risulta più basso, ma molte delle proprietà vengono perse per cui non viene più considerato grafene.

4.2.2. Modalità di produzione

Alla varietà di tipologie di grafene che si possono utilizzare, corrisponde un certo numero di metodi di preparazione del grafene che permettono di ottenere diverse dimensioni, forme e qualità. Fondamentalmente è possibile suddividere le tipologie di produzione secondo il tipo di approccio, ovvero bottom-up e top-down. La conseguenza della scelta del metodo di produzione è l'ottenimento di determinate proprietà del prodotto finale, nonché la possibilità di precise applicazioni del prodotto stesso. Il metodo bottom-up permette di ottenere un grafene di grandi dimensioni e con uno spessore controllabile, attraverso tecniche che si basano sullo sfruttamento di un substrato. I metodi top-down, invece, si articolano solitamente in tre step che richiedono, un'ossidazione, un'esfoliazione e una riduzione. Di seguito, si riportano i metodi più comuni di produzione.

- 1) Riduzione dell'ossido di grafene: è uno dei metodi più comuni per la produzione di grafene. Si basa sul processo di ossidazione della grafite da cui si ottiene l'ossido di grafite, un composto di carbonio, idrogeno e molecole di ossigeno, ottenuto attraverso l'utilizzo di forti ossidanti come acido solforico, nitrato di sodio e permanganato di potassio. L'ossido di grafene si ottiene come sottoprodotto di questa ossidazione, grazie al fatto che durante la reazione tra gli

ossidanti e la grafite, si verifica un aumento della spaziatura tra gli strati di grafite. Questo processo di trasformazione può però risultare dannoso per la struttura dei fogli di grafene, in quanto l'ossidazione riduce la dimensione media delle piastrine di grafene, rendendo più critica la possibilità di avere un successivo ulteriore danneggiamento. Per ottenere l'ossido di grafene finale, si possono applicare ulteriori metodi, tra cui sonicazione, agitazione o la combinazione di entrambi. La sonicazione risulta un metodo efficiente in termini di tempo per l'esfoliazione dell'ossido di grafene, risultando anche proficua in termini di efficienza di trasformazione. Allo stesso tempo può risultare non ottimale per i fiocchi di grafene, che possono essere ridotti in superficie o risultare di grandezze differenti. L'agitazione meccanica, invece, è un approccio meno distruttivo, che però richiede un tempo maggiore per il raggiungimento del risultato. Infine, l'ossido di grafene viene ridotto, attraverso vie che possono essere chimiche, termiche o elettrochimiche, alcune delle quali permettono di ottenere un ossido di grafene ridotto di alta qualità, simile al grafene puro [34]. La criticità di questo metodo risiede soprattutto nelle difficili condizioni che è necessario creare per l'ossidazione della grafite.

- 2) Espansione della grafite: si basa sull'intercalazione della grafite per favorire la successiva esfoliazione dell'ossido di grafene. Uno dei più comuni agenti intercalanti è l'acido solforico, che permette la formazione di un prodotto intermedio dall'aspetto schiumoso. Questo processo di intercalazione permette di espandere la grafite che viene poi più facilmente ossidata per formare ossido di grafene. Il problema può essere l'ottenimento di un materiale che mantiene ancora molte delle proprietà grafitee e quindi un numero di strati molto elevato.
- 3) Esfoliazione in fase liquida: questo processo di produzione del grafene risulta un metodo conveniente che permette di ottenere campioni di grafene in grandi quantità. Richiede l'utilizzo di sospensioni colloidali e sfrutta la trasformazione fisica da grafite a grafene in un unico passaggio. I liquidi che possono essere utilizzati come mezzi per l'esfoliazione sono diversi e dal tipo di liquido utilizzato dipende l'efficienza di esfoliazione che è possibile ottenere. La peculiarità di questo metodo è che l'esfoliazione in condizione umida del grafene non richiede forti ossidanti e può essere realizzata a temperatura ambiente. Per questo i fogli di grafene risultanti hanno maggiore probabilità di rimanere intatti. Con l'utilizzo di solventi di tipo organico, ionico e soluzioni acquose, è possibile ottenere sospensioni colloidali omogenee di grafene esfoliato, grazie alla sonicazione o dissoluzione di grafite pura nel mezzo liquido. Oltre alla tipologia di liquidi utilizzati, esistono anche diverse tecniche per la realizzazione dell'esfoliazione in fase liquida, come l'utilizzo della cavitazione a getto, miscelazione ad alta velocità o microfluidificazione [35]. Le criticità del processo possono consistere in una resa bassa e nella necessità di filtrazione e separazione.



Figura 32: Schema del processo di esfoliazione mediante miscelazione ad alta velocità

- 4) Deposizione chimica da vapore: questo processo si basa sulla deposizione di reagenti in fase gassosa su un substrato. La reazione può avvenire normalmente a temperatura ambiente utilizzando molecole gassose all'interno di una camera di reazione. Uno dei parametri fondamentali del processo è la temperatura del substrato, col quale le molecole gassose vengono a contatto innescando una reazione. La formazione del grafene da deposizione chimica si articola in due stadi, ovvero la pirolisi per la dissociazione degli atomi di carbonio e successivamente una reazione catalizzata per la creazione della struttura carboniosa a partire dagli atomi. I possibili problemi legati a questa modalità risiedono nel fatto che il costo è molto elevato, anche a causa della quantità di energia richiesta e del processo lento, oltre al fatto che si può incorrere in danni o contaminazione della struttura del grafene durante la sua separazione dal substrato [36].

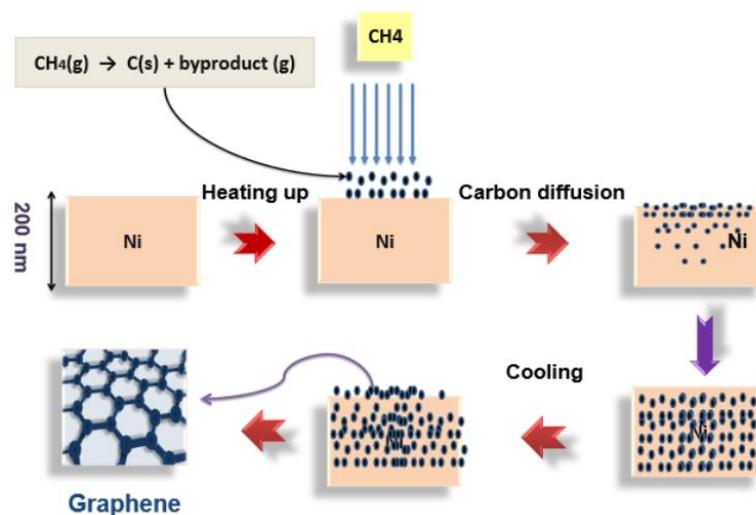


Figura 33: Schema della formazione di grafene da deposizione chimica

- 5) Esfoliazione elettrochimica: in questo processo vengono utilizzati due elettrodi, uno dei quali formato da grafite, e una soluzione di acqua e liquido ionico come elettrolita. La corrente elettrica applicata agli elettrodi permette di dissociare l'acqua sulla superficie dell'elettrodo di grafite. In questo modo gli ioni idrossido, che aderiscono alla grafite, fanno sì che venga depolarizzata e si espanda. Si ottiene così una progressiva esfoliazione della grafite, fino alla formazione di fogli di grafene come sospensione nella soluzione. Il processo avviene però piuttosto lentamente con una significativa richiesta di energia.

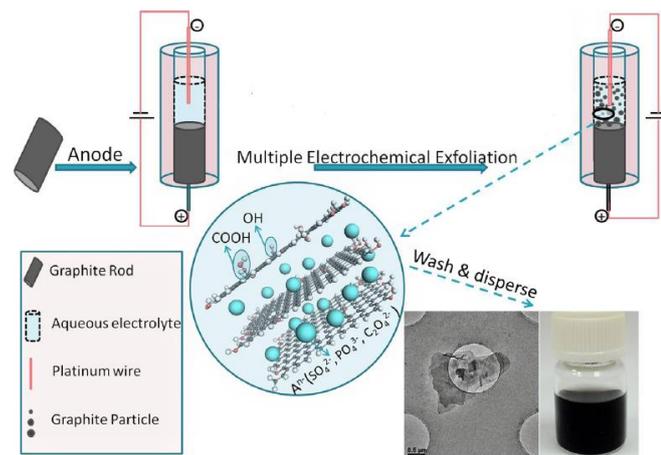


Figura 34: Schema del processo di esfoliazione elettrochimica[37]

- 6) Esfoliazione plasmatica: anche in questo caso vengono utilizzati elettrodi in grafite a cui viene applicato un voltaggio. Il plasma viene formato tra le due punte degli elettrodi immersi in acqua distillata. Il processo di produzione consiste nel continuo accumulo di energia dovuto alla concentrazione di plasma sulla superficie degli elettrodi. Questa energia accumulata è sufficiente a estrarre fogli di grafene dalla struttura di grafite. La criticità di questa applicazione è rappresentata dall'elevata temperatura del processo che comporta un ingente consumo di energia.

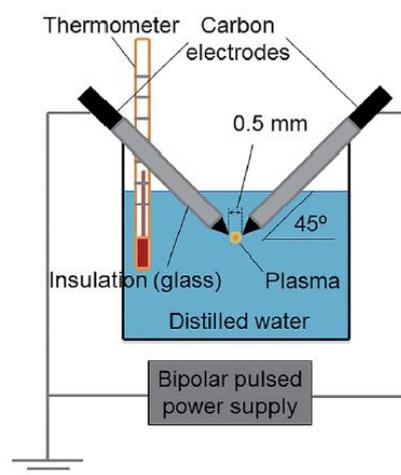


Figura 35: Schema del processo di esfoliazione al plasma [38]

Data la recente scoperta del grafene e delle possibilità di impiego che offre grazie alle sue ottime proprietà, è ancora molto attiva la ricerca nel campo della sua produzione, sia per ottenere metodi efficaci, oltre a quelli accennati, sia per migliorare quelli attuali attraverso nuovi accorgimenti. Altrettanto in evoluzione è anche lo studio delle sue applicazioni che possono offrire nuove alternative, opportunità e soluzioni in molti settori industriali, tra i quali non manca quello automotive.

4.2.3. I compositi polimerici a base di grafene

Come messo in luce nel primo capitolo di questo studio di tesi, l'industria automobilistica globale ha visto la necessità di dover affrontare sfide sempre più impegnative dal punto di vista ambientale, dettate soprattutto dall'incremento delle emissioni in atmosfera provocate dalle auto e dall'innalzamento dei target di decarbonizzazione. Per questo motivo, l'obiettivo dell'innovazione in campo automotive si è concentrato soprattutto sull'ideazione di nuove soluzioni per l'alleggerimento dei veicoli. Come in precedenza sottolineato, i polimeri hanno dato un grandissimo contributo in termini di alleggerimento ma la sostituzione dei componenti in metallo può essere circoscritta a quelle parti del veicolo che non sono eccessivamente soggette a problemi di rispetto delle norme di sicurezza. Proprio al fine di garantire gli stessi standard di sicurezza, si è resa necessaria la ricerca di metodi per il rafforzamento delle proprietà dei polimeri, evitando di produrre veicoli più leggeri ma che mostrassero performance più basse nelle collisioni. È in questo ambito che si è pensato di ricorrere ai compositi polimerici con l'introduzione di svariate tipologie di filler, ponendosi, al tempo stesso, anche il problema del loro smaltimento. Tra le soluzioni proposte per l'ulteriore alleggerimento dei veicoli, vi è anche la produzione di nuovi materiali compositi e una delle vie promettenti è proprio l'uso di materiali strutturali o semi-strutturali tra cui i nanocompositi polimerici a base di fibre di vetro o di carbonio.

Resin type	Neat resin strength (MPa)	Neat resin modulus (GPa)	Nano-composite strength (MPa)	Nano-composite modulus (GPa)	Remarks
Epoxy (thermoset)	102-110	3.0-3.4	120-140	3.5-4.2	Flexural properties of solvent-based functionalized graphene (0.1 wt.%) nanocomposite. ¹⁸
	53-58	2.7-3.0	75-80	3.6-3.9	Tensile properties of solvent-based graphene (0.1 wt%) nanocomposite ¹⁹
Polyetherimide (amorphous thermoplastic)	79	2.6	126	4.7	<i>In situ</i> polymerization in 1.2 vol% single-walled carbon nanotube suspension in solvent. Although the matrix is amorphous, nanocomposites exhibit semi-crystallinity. ²⁰
Polyether ether ketone (PEEK)	88-90	2.0-2.2	85-90	3.3-3.4	Tensile properties of melt-extruded and injection-molded components after melt mixing with 7.5 wt % hydroxyapatite. ²¹
Polypropylene (PP)	36-42	1.1-1.3	50-52	3.1-3.4	Flexural strength of solvent (isopropanol) based premixing of 10 vol % graphene platelets with powder PP followed by melt-mixing and extrusion. ²²
Nylon	69	1.1	107	2.1	Nylon 6/clay hybrid obtained by melt-mixing at 4.2 wt.% clay loading. ²³
Polycarbonate (PC)	120	2.0	160	2.7	Rolled fibers of multi-layered (320 aligned layers) graphene/PC (0.08 vol.%) nanocomposite film. ²⁴
Polymethyl methacrylate (PMMA)	70	2.1	77-86	3.6-4.0	Methanol-coagulated films from THF solution containing 1 wt.% functionalized (partially oxygenated) graphene sheets. ²⁵

Figura 36: Proprietà meccaniche di alcuni polimeri caricati con nanofiller

Nonostante i compositi tradizionali contengano percentuali significative di filler all'interno della matrice polimerica, il vantaggio dei nanocompositi è proprio quello di mostrare importanti variazioni nelle proprietà meccaniche e fisiche grazie alla presenza di piccole quantità di nanofiller, inferiori, per esempio, al 2% in volume. È stata proprio la scoperta del grafene ad aprire ulteriormente le strade a questa nuova categoria di materiali. Grazie alle sue ottime caratteristiche in termini di resistenza a trazione, ritardante di fiamma, modulo elastico, conduttività elettrica e termica, hanno permesso di sperimentare il suo utilizzo nei compositi allo scopo di riuscire a trovare il giusto compromesso tra leggerezza e sicurezza.

Accanto ai vantaggi, al fine di valutare la possibilità di impiego di questi compositi, è anche fondamentale il superamento delle problematiche che ne possono derivare. Tra queste, attualmente, vi è sicuramente la produzione su larga scala del grafene, in quanto, per ottenere un materiale di elevata qualità le tempistiche di processo si allungano, oltre al fatto che la quantità in cui viene prodotto può non essere sufficiente a sostenere le richieste del mercato. Di conseguenza, i costi rappresentano un'altra importante variabile da tenere in considerazione, soprattutto considerando l'obiettivo dell'Associazione Europea dei Costruttori Automobilistici (ACEA) che fissa un costo massimo per l'alleggerimento, ovvero un range di 6-12 € per ogni chilo rimosso [39].

La grande varietà di tipologie di polimeri esistenti permette di poter creare un'altrettanta gamma di tipologie di compositi a matrice polimerica. Oltre a questo, anche solo la scelta della categoria di materiale polimerico determina la costituzione di compositi con precise caratteristiche. Per esempio, le resine epossidiche, mostrando elevati valori di durezza e fragilità, vengono utilizzate come matrici laddove è necessario avere una migliore performance in termini di proprietà fisiche e non meccaniche. Al contrario i polimeri termoplastici, che non mostrano una struttura chimica reticolata, vengono normalmente rinforzati per ottenere migliori proprietà fisiche.

Nel caso di compositi in grafene è stato possibile osservare in diversi studi che anche l'aggiunta di una piccola frazione di un componente in grafene, può migliorare notevolmente le performance meccaniche, termiche ed elettriche. Le proprietà meccaniche di un materiale nanocomposito vengono valutate sulla base del miglioramento delle prestazioni in termini di modulo elastico, resistenza a trazione, elongazione e durezza. Ciò che è comunque difficile ottenere, è un materiale che mostri dei valori migliorati per tutti questi fattori, in quanto, normalmente, un miglioramento di certe caratteristiche mostra un effetto opposto nei confronti di altri fattori. Per questo, l'obiettivo della produzione di materiali compositi è quello di concentrarsi sul miglioramento di precise caratteristiche meccaniche in funzione della futura necessità di applicazione del composito. A questo proposito, nella realizzazione di nanocompositi di grafene, è necessario ricercare la combinazione ottimale tra meccanismi di rinforzo e di deformazione. Il vantaggio è che i derivati di grafene mostrano la proprietà di essere resistenti dal punto di vista meccanico e allo stesso tempo flessibili, per cui in grado di contribuire all'ottenimento di compositi multifunzionali.

Per quanto riguarda le proprietà fisiche su cui il grafene può agire, il campo dell'elettronica rappresenta uno dei settori nei quali questi compositi potrebbero trovare impiego, in particolare per il fatto che la riduzione della dimensione degli apparecchi elettronici porta a un aumento della produzione di calore. In diversi studi vengono presentati i risultati ottenuti dall'introduzione di nanopiastrine di grafite in una matrice epossidica in diverse percentuali di caricamento. Ciò che si ottiene è un incremento lineare della conducibilità termica dei nanocompositi all'aumentare del contenuto di grafene. Con una percentuale pari al 5% in peso di ossido di grafene, il nanocomposito di epossidica mostra una conducibilità termica quattro volte maggiore del polimero puro, fino ad arrivare a un valore di venti volte superiore con un caricamento di grafene del 40% in peso.

Con la produzione invece di compositi di grafene e polipropilene, è possibile osservare una modifica della proprietà dielettrica del materiale, che mostra un aumento di tre ordini di grandezza in corrispondenza di una soglia di percolazione molto bassa dello 0.033% in volume. Questo significa che è necessaria l'introduzione di una quantità di grafene anche molto piccola per raggiungere la soglia di percolazione, ovvero il valore di concentrazione critico di particelle conduttive come il grafene, oltre il quale il materiale mostra caratteristiche da conduttore elettrico.

Un'altra proprietà dei polimeri che ha mostrato di subire modifiche con l'aggiunta di grafene nella matrice è il comportamento da ritardante di fiamma. Utilizzando, infatti, il polistirene come matrice polimerica e aggiungendo ossido di grafene, si è osservato un aumento delle proprietà ritardanti del 50%, in corrispondenza di una carica di grafene del 5% in peso [40].

In uno studio sui nanocompositi di PMMA, nel quale sono state incorporate nanopiastrine grafitiche, si è potuto osservare, tra i risultati, un'alterazione della temperatura di transizione vetrosa T_g del composto polimerico; un fattore importante considerando le numerose applicazioni in cui la stabilità termica è un parametro critico. Con una carica di nanofiller tra l'1 e il 5% in peso, il composito di PMMA ha infatti mostrato un aumento di 30°C della temperatura di transizione vetrosa. Con l'utilizzo invece di fogli di grafene come filler, si nota come le interazioni tra la matrice di PMMA e le particelle di filler siano ancora più forti, riuscendo ad ottenere nuovamente un aumento di 30°C di T_g , ma aggiungendo, in questo caso, una carica pari solo allo 0.05% in peso. Una carica ancora minore, dello 0.01%, invece, ha prodotto un incremento del modulo elastico del 33% [41].

Anche l'utilizzo di ossido di grafene ridotto termicamente (TRG) all'interno di matrici di polietilene può permettere un rafforzamento termico e meccanico del polimero. La conducibilità del PE può cambiare molto velocemente anche al di sotto di una carica dell'1% in peso, così come il modulo di trazione passa da 5.6 MPa per il polimero vergine, a 9 MPa con un caricamento del 5% in peso di TRG. Si deve inoltre tener presente, che la variazione della conducibilità dipende anche dalla modalità di produzione del composito. Infatti, mentre la miscelazione tramite fusione non mostra un miglioramento significativo della conducibilità elettrica fino a una carica dell'1.2% in volume, quella con solventi è efficace anche allo 0.2% in volume [42].

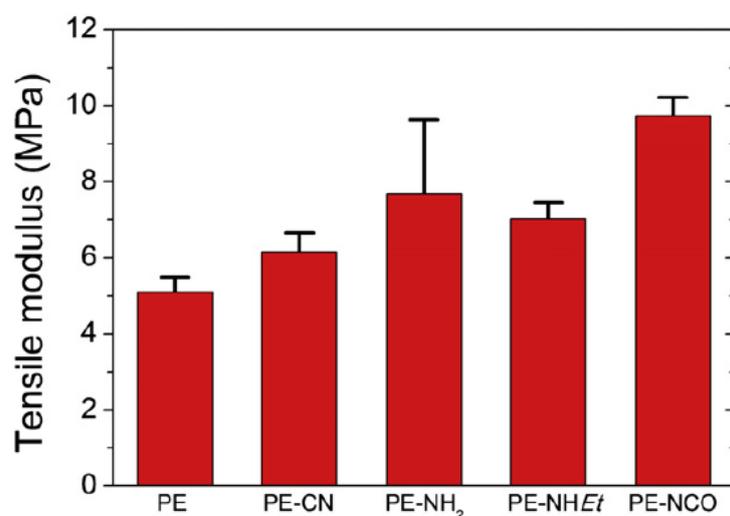


Figura 37: Modulo di trazione dei compositi di PE e di PE funzionalizzati con una carica pari a 0.4%vol

Sample	TRG loading		Surface resistance (Ohm)	Tensile modulus (MPa)
	Matrix			
	wt.%	vol %		
PE	0	0	2.5×10^{13}	5.6 ± 0.4
	1.0	0.4	2.0×10^8	5.1 ± 0.4
	3.0	1.2	4.0×10^6	7.1 ± 0.7
	5.0	2.0	1.0×10^5	9.0 ± 0.3
PE-NH ₂	0	0	9.1×10^{12}	6.0 ± 0.6
	1.0	0.4	1.7×10^{12}	7.7 ± 2.0
	3.0	1.2	2.3×10^8	7.9 ± 0.8
	5.0	2.0	1.2×10^6	10.1 ± 0.3
PE-NHEt	1.0	0.4	3.0×10^{12}	7.0 ± 0.4
PE-CN	1.0	0.4	1.6×10^9	6.2 ± 0.5
PE-NCO	1.0	0.4	1.0×10^{12}	9.7 ± 0.5

Figura 38: Proprietà dei compositi PE/TRG

Come affermato in precedenza, anche la tipologia di grafene che viene introdotta può determinare significative differenze nel risultato finale. In uno studio in cui vengono confrontati gli effetti di due differenti nanofiller in una matrice di polietilene, una delle soluzioni prevede l'ottenimento di nanofogli di grafene (GNs) a partire da ossido di grafene ottenuto attraverso ossidazione chimica di grafite. I provini, in questo caso, sono stati preparati con il metodo di miscelazione tramite fusione, con l'aggiunta di tre differenti percentuali di cariche (0.5%, 1% e 3% wt) alla matrice di HDPE precedentemente granulato. Per quanto riguarda la stabilità termica, è stata determinata attraverso la perdita in peso durante il riscaldamento. Dai risultati si apprende che per il provino di HDPE puro, la decomposizione inizia a 400°C e termina a 500°C con una perdita di peso del 5% in corrispondenza di

una temperatura di 431°C. La decomposizione termica dei provini caricati mostra un comportamento analogo, osservando però un progressivo aumento della temperatura alla quale si misura una perdita di peso del 5% ($T_{5\%}$). Come si può notare dai grafici in Figura 39, rispetto ai provini caricati con un diverso tipo di filler, ovvero nanotubi di carbonio (CNTs), i nanocompositi con GNs mostrano che la perdita di peso del 5% viene raggiunta a $T_{5\%}$ ancora maggiori. Per esempio, con una carica dello 0.5%wt, i nanocompositi di HDPE/GNs mostrano una $T_{5\%}$ maggiore di 24°C rispetto all'HDPE puro, mentre il provino di HDPE/CNTs vede un incremento di soli 3°C (434°C contro i 431°C).

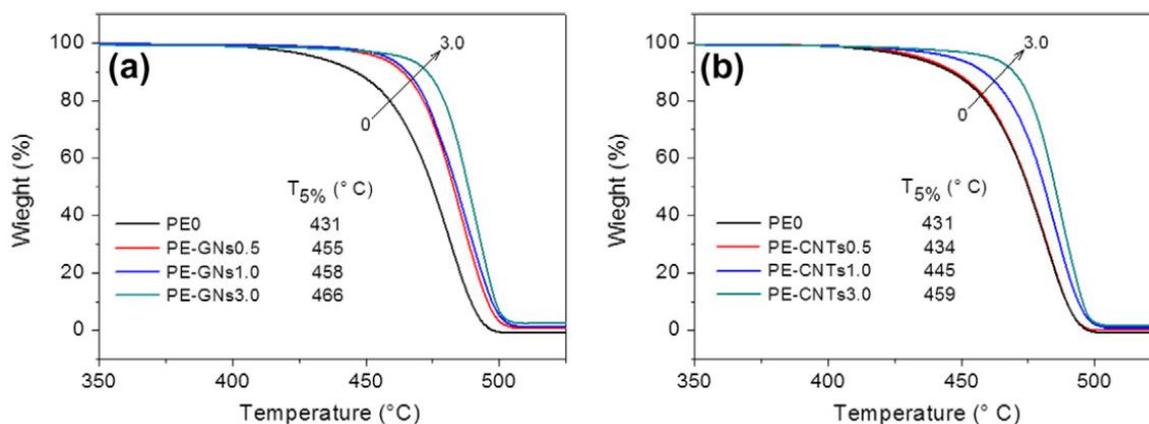


Figura 39: Stabilità termica di nanocompositi di PE-grafene (a) e di PE-nanotubi di carbonio (b) a differenti %di caricamento

Anche le proprietà meccaniche subiscono delle variazioni con l'aggiunta di entrambi i nanofiller, condizionate molto dalle interazioni tra matrice e filler, oltre che dalla loro area superficiale. Il risultato che si ottiene è che, per un dato valore di sforzo, si ha un miglioramento della resistenza a trazione, all'aumentare della carica dei filler.

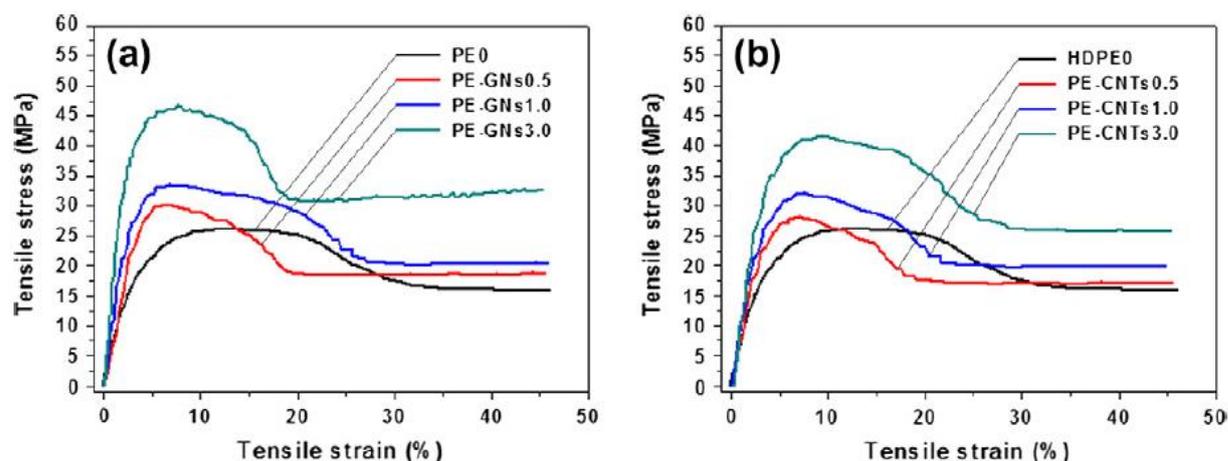


Figura 40: Curve sforzo-deformazione di PE-GNs (a) e PE-CNTs (b) per diverse cariche.

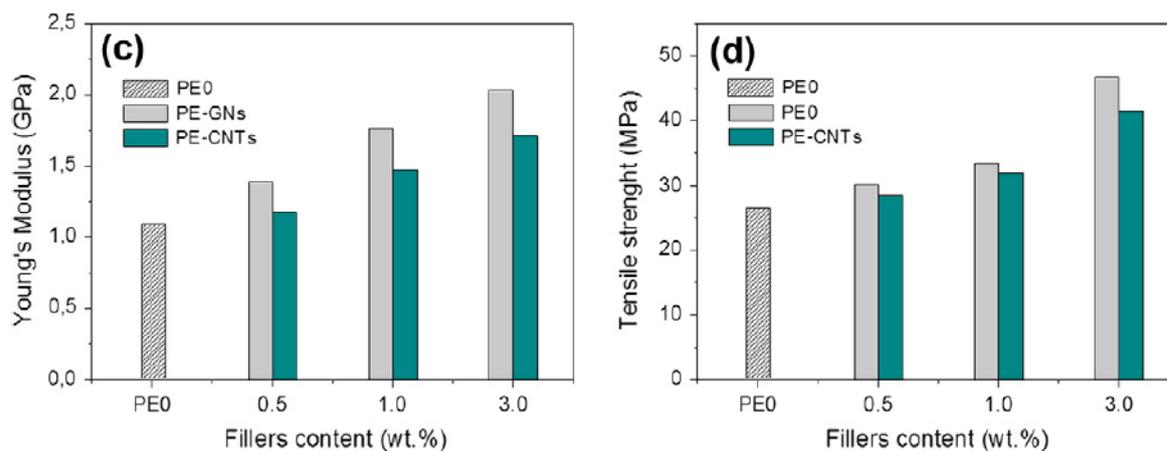


Figura 41: Modulo di Young (c) e Resistenza a Trazione (d) in funzione del contenuto di filler per PE puro e nanocompositi

Dai grafici si deduce come il grafene migliori nettamente le proprietà meccaniche dell'HDPE, superando anche quelle dei compositi in CNTs. Al 3% di carica, infatti, la resistenza a trazione dell'HDPE/GNs ha un valore che supera quello dell'HDPE puro del 77%, mentre il composito di HDPE/CNTs lo supera del 58%. Lo stesso vale per il modulo di Young che cresce dell'87% nel caso di HDPE/GNs contro il 58% di HDPE/CNTs. Questo tipo di soluzione mostra compositi più performanti anche rispetto al precedente caso studio del polietilene, dove al 3% il modulo di trazione subiva un miglioramento del 26% rispetto alla matrice pura. Questa differenza può dipendere da molti fattori, tra cui dispersione del filler e suo spessore che controllano l'adesione tra matrice e particelle, area superficiale, oltre alla modalità di produzione dei compositi [43].

Tra i polimeri testati come possibili matrici per compositi in grafene vi è anche la poliammide, che rappresenta anche uno dei polimeri più abbondanti all'interno dei veicoli, come presentato nei risultati al paragrafo 2.4 "Analisi delle tipologie di polimeri". Uno studio riporta i risultati ottenuti dalla produzione di un composito in poliammide 1010 (PA1010) rinforzata con nanopiastrine di grafene (GNP), con l'obiettivo di riuscire ad impiegare il composito in componenti automotive. Per ottenere la matrice è stato utilizzato un blend di PA1010 e PTA, caricato con percentuali di GNP pari a 0.01, 0.02 e 0.03%wt. La prima evidenza è la diminuzione del peso molecolare del composito, all'aumentare della carica del nanofiller, con un'interazione sempre maggiore tra la matrice e le nanoparticelle. Per quanto riguarda le proprietà termiche, la temperatura di inizio degradazione e quelle a cui si verificano le perdite di peso massima e del 10%, seguono un andamento simile a quello degli altri tipi di compositi illustrati in precedenza. Infatti, tutte e tre le temperature vedono aumentare il loro valore andando dalla carica dello 0.01% a quella dello 0.03%wt rispetto alla matrice pura. Lo stesso risultato è stato ottenuto anche osservando il LOI (limiting oxygen index) che valuta le proprietà dei materiali in qualità di ritardanti di fiamma. Il composito carico allo 0.03%wt di GNP è stato utilizzato per la produzione di un componente automobilistico, ovvero la linea di cintura, costituita dall'unione dei limiti inferiori dei finestrini e che funge allo scopo di circondare il corpo dell'auto.



Figura 42: Linea di cintura prodotta mediante injection molded con nanocomposito di PA1010/PTA e GNP 0.03%wt

Al fine di valutare l'adeguatezza del componente rispetto ai parametri richiesti per la fabbricazione di determinate componenti automobilistiche, sono state osservate le proprietà di resistenza a trazione, a flessione ed allungamento. Tutti e tre i parametri mostrano miglioramenti rispetto al blend puro di PA1010/PTA, oltre al fatto che i valori di resistenza a trazione e flessione hanno mostrato performance addirittura migliori di quelle proprie dei compositi attualmente impiegati nella produzione di componenti auto [44].

Per quanto riguarda il polipropilene, ovvero il principale polimero all'interno dei veicoli, sono presenti diversi studi nei quali vengono valutate soluzioni di compositi con differenti tipologie di nanofiller di grafene. In molti di essi sono presentate anche diverse modalità di produzione dei compositi stessi, in grado di comportare il miglioramento di parametri specifici. Nel caso di nanocompositi di PP e ossido di grafene, il metodo di miscelazione in soluzione mostra risultati migliori per quanto riguarda stabilità termica e proprietà elettriche, rispetto alla miscelazione tramite fusione. Anche il confronto di diversi materiali in grafene può fornire informazioni importanti su quale sia la forma di grafene più performante da poter sfruttare nella produzione di compositi a matrice polipropilenica, ricordando come la scelta della tipologia di matrice sia fondamentale anche e soprattutto congiuntamente a quella del tipo di nanofiller di grafene. Osservando i risultati ottenuti da uno studio sui compositi in PP ottenuti mescolando il polimero con ossido di grafene (GOPP) e ossido di grafene ridotto (RGOPP) a diversi livelli di carica, si nota come l'analisi termica mostri profili di temperatura simili tra i due diversi tipi di composito, con un leggero aumento della temperatura di fusione rispetto al PP vergine. Per quanto riguarda la stabilità termica, invece, quella dell'ossido di grafene ridotto risulta maggiore rispetto all'ossido di grafene, in quanto mantiene una perdita di peso del 30% fino a 500°C.

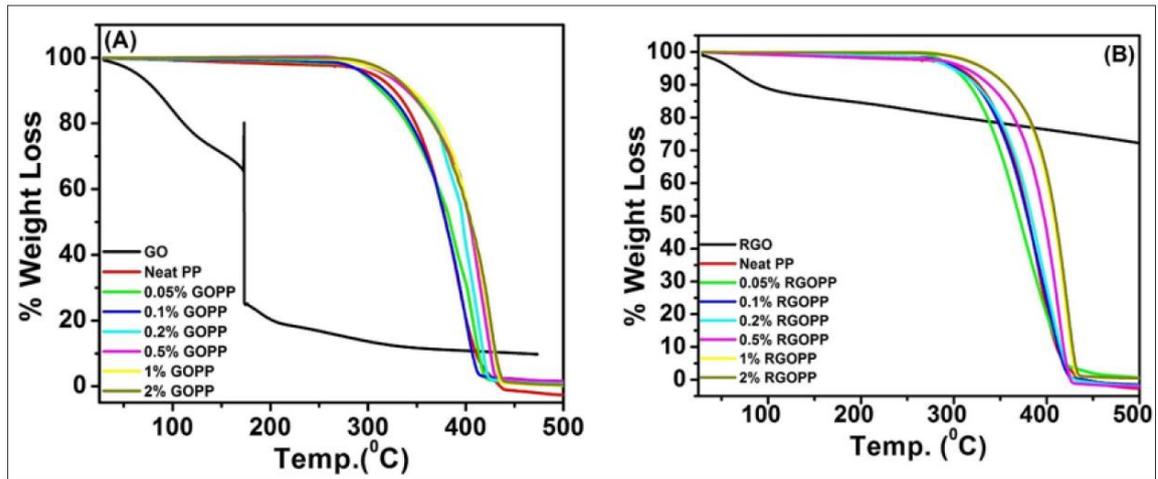


Figura 43: Curve termogravimetriche di GOPP (A) e RGOPP (B)

In ogni caso, entrambe le tipologie di compositi mostrano un miglioramento della stabilità termica rispetto al PP vergine, come si osserva dai seguenti dati.

Composite	20% Weight Loss at Temp. (°C)	80% Weight Loss at Temp. (°C)	Composite	20%wt Loss at Temp. (°C)	80% Weight Loss at Temp. (°C)
PP	348	400	PP	348	400
0.05wt%GOPP	339	407	0.05wt%RGOPP	335	400
0.1wt % GOPP	343	400	0.1wt % RGOPP	334	403
0.2wt% GOPP	369	412	0.2wt% RGOPP	348	406
0.5wt% GOPP	366	420	0.5wt% RGOPP	364	413
1wt% GOPP	373	424	1wt% RGOPP	380	423
2wt% GOPP	366	426	2wt% RGOPP	380	423

Figura 44: Analisi termogravimetrica dei nanocompositi GOPP e RGOPP

Anche le proprietà meccaniche mostrano miglioramenti significativi rispetto alle proprietà del polipropilene puro. In particolare, il valore più elevato di resistenza a trazione di 27MPa si ottiene con l'ossido di grafene ridotto alla percentuale di carica del 2%wt e la stessa carica mostra i risultati migliori anche per quanto riguarda il modulo di Young. Da un'analisi complessiva si deduce che:

- la stabilità termica del PP migliora di circa 23-26°C con l'aggiunta di grafene;
- Il modulo di Young risulta maggiore del 57% nel composito GOPP e del 50% nel composito RGOPP;
- La resistenza a trazione aumenta del 10%.

Si può concludere che l'ossido di grafene permette performance migliori rispetto a quello ridotto, probabilmente grazie alla sua area superficiale effettiva maggiore come filler all'interno della matrice di polipropilene [45].

I compositi analizzati rappresentano solo alcuni esempi della varietà di combinazioni che è possibile produrre, sia grazie alla vastissima disponibilità di tipologie di polimeri, sia per le emergenti soluzioni di fabbricazione del grafene che si stanno facendo largo sul mercato. Sulla base di tutti gli studi

analizzati, si può affermare che il grafene sembra proporsi come ottima alternativa rispetto ai classici filler attualmente in uso nei compositi a matrice polimerica. Esso infatti dimostra di migliorare le proprietà dei polimeri in modo efficace anche aggiunto in piccole percentuali, aspetto vantaggioso sia per diminuire il suo costo d'impiego che per limitare l'eterogeneità del composito.

4.3. Il grafene nel riciclo dei polimeri

Grazie alla panoramica sul grafene acquisita analizzando le sue proprietà, la sua produzione, i punti critici e le applicazioni, si può apprendere come esso sia uno dei recenti materiali scoperti dalle grandi potenzialità, molte delle quali ancora da scoprire e approfondire. Alla luce dell'analisi eseguita per valutare le possibilità che il grafene potrebbe offrire come materiale rinforzante all'interno di matrici polimeriche, si può affermare che sicuramente si mostra all'altezza per poter sostituire altri filler comunemente usati. Accanto al suo utilizzo per la produzione di compositi polimerici, si può aprire anche una nuova strada, ovvero l'utilizzo del grafene come filler per migliorare la sostenibilità dei compositi polimerici stessi. Infatti, le sue proprietà gli permettono, sì di essere coinvolto nell'utilizzo di nuove tipologie di compositi, ma anche di migliorare le caratteristiche delle plastiche a fine vita prodotte dalla demolizione di veicoli. È stato già messo in luce nei capitoli precedenti come, prima di tutto, l'ostacolo principale per il recupero delle plastiche da end-of-life vehicles sia la loro qualità post-demolizione. Questo a causa delle proprietà intrinseche delle plastiche stesse che subiscono una degradazione delle loro proprietà durante i processi di riciclaggio, oltre che poter sopportare un massimo di ricicli pari in media a tre. Questa perdita di proprietà va ad intaccare le performance che possono offrire una volta riciclate, traducendosi in una gamma di impieghi più limitata. Come già fatto presente, il settore automotive richiede degli standard di performance che non possono essere abbassati o non pienamente rispettati al fine di garantire la sicurezza adeguata dell'autoveicolo. Per questo risulta molto difficile che le plastiche da riciclo possano trovare un impiego in questo settore, anche per quelle provenienti da recupero dei veicoli stessi. Dati gli importanti obiettivi di riciclabilità e sostenibilità che il settore automotive si pone di raggiungere, oltre allo sforzo nel tentativo di incrementare il recupero delle plastiche a fine vita, è necessaria la ricerca di una soluzione per favorire anche il suo riciclo. È in questa prospettiva che il grafene potrebbe offrirsi come opportunità per dare una seconda vita ai componenti plastici dei veicoli a fine vita.

Il grafene, infatti, grazie alla sua capacità di migliorare le proprietà meccaniche come resistenza e rigidità, potrebbe permettere alle plastiche avviate a riciclo di recuperare quelle caratteristiche che risulterebbero inferiori in seguito al riciclo stesso. In questo modo si potrebbero riottenere delle plastiche con le stesse caratteristiche di quelle vergini inizialmente impiegate. Dagli studi analizzati, si osserva che raramente la carica necessaria supera il 5%wt prima di poter osservare i miglioramenti desiderati, per cui la quantità di grafene che viene richiesta nel riciclo può essere esigua, fattore che permette anche di abbassare il costo del processo. Inoltre, la sua principale caratteristica di essere il

più piccolo e sottile filler in 2D, conferisce ulteriori vantaggi. La sua piccola dimensione, infatti, non rappresenta un ostacolo in un ipotetico successivo processo di riciclo. Molti dei filler attualmente usati vengono anch'essi danneggiati durante le operazioni di riciclo meccanico, rendendo così i compositi difficili da riutilizzare. Dopo la frantumazione questi filler non sono più in grado di fornire le stesse caratteristiche che inizialmente avevano conferito ai polimeri migliorandoli, ma, al contrario, contribuiscono ad avere un rifiuto eterogeneo, più complicato da trattare e che necessita dell'aggiunta di nuovo materiale vergine. Considerando, invece, le dimensioni del grafene, esso costituirebbe un nanofiller che non subisce alterazione durante il riciclo, con il risultato di ottenere un prodotto con caratteristiche molto simili a quelle iniziali. In questo modo è possibile migliorare notevolmente un importante punto critico del riciclo, ovvero il tasso di sostituzione. Sia nel caso del riciclo di componenti plastici con grafene, sia per l'ipotetico successivo riciclo di compositi in grafene, la quantità di materiale vergine necessario diminuisce, incrementando l'efficienza del riciclo. In questo modo si ha un aumento del tasso di sostituzione, ovvero della quantità di materiale vergine risparmiato per chilo di materiale riciclato.

4.3.1. Il riciclo con GrapheneUP®

In questo studio, accanto all'analisi delle componenti plastiche e di quali potrebbero essere idonee per un potenziale recupero con costi sostenibili, si vuole anche approfondire la possibilità di riciclare le stesse componenti, partendo proprio dalla realizzazione di nuovi compositi in grafene. Grazie alla collaborazione con l'azienda GrapheneUP® è stato possibile testare la reale fattibilità di questa alternativa di riciclo delle plastiche e valutare le ripercussioni ambientali del processo di riciclo.

GrapheneUP® è un'azienda situata nella Repubblica Ceca che basa la sua attività sulla produzione di grafene e sulla commercializzazione di prodotti e tecnologie basate sul grafene. Il lavoro dell'azienda in questo campo ha permesso di sviluppare un metodo innovativo per la produzione di grafene di alta qualità che risulta anche essere adattabile alle esigenze di mercato, rendendo il processo flessibile ed estendibile a seconda delle necessità. L'azienda, infatti, ha una capacità potenziale di produzione di 560t di grafene all'anno, in grado di supportare applicazioni che richiedono elevati volumi di grafene. GrapheneUP® permette l'utilizzo di diversi tipi di materiali in grafene in base alla richiesta di prodotti specifici per differenti soluzioni. Oltre a questo, riesce a garantire una produzione di grafene che sia ambientalmente sostenibile e poco impattante. I principali vantaggi della produzione dell'azienda risiedono nel fatto di poter funzionalizzare il grafene a seconda delle esigenze, di utilizzare un metodo veloce e in grado di ottenere un grafene di spessore ridotto in grandi quantità, oltre al fatto di aver già commercializzato due dei prodotti sviluppati. Il successo del metodo di produzione risiede in alcune sue caratteristiche innovative quali:

- Utilizzo di una nuova reazione chimica senza l'impiego di sostanze ossidanti;
- Adattabilità della produzione al mercato;

- Processo one-step che produce grafene a partire dalla grafite in una reazione singola e rapida;
- Risparmio di energia grazie alla possibilità di far avvenire la reazione a temperatura ambiente e pressione atmosferica;
- Rendimento molto elevato della reazione di circa il 99.5%
- Produzione in grandi quantità che può superare le 500t annue;
- Processo ecosostenibile con carbon footprint basso;
- Assenza di processi di ossidazione o trattamenti post-produzione;
- Grafene costituito da un numero contenuto di fogli (2-6).

Il processo di produzione del grafene utilizzato si basa su un'esfoliazione della grafite che permette la formazione di grafene in pochi fogli, in accordo alla classificazione definita nella ISO/TS 80004-13:20. La grafite si presenta inizialmente in forma di flakes e viene miscelata a secco e a temperatura ambiente con l'aggiunta di composti chimici e di un catalizzatore, aggiungendo, se necessario, altri composti in considerazione del tipo di funzionalizzazione che si vuole conferire al grafene prodotto. La reazione di formazione risulta essere fortemente esotermica con un tempo di reazione inferiore al secondo. L'attivazione della reazione può avvenire sia per via termica che per via chimica, con il vantaggio che nel secondo caso è possibile un risparmio di energia perché può avvenire a temperatura ambiente. Le sostanze chimiche utilizzate nella miscela non si ritrovano nel grafene prodotto in quanto sono separate durante la reazione, ottenendo all'interno del grafene solo carbonio, ossigeno ed altri elementi chimici impiegati per conferire una determinata funzionalizzazione. Questi elementi possono variare di volta in volta in funzione dell'applicazione e della matrice in cui si vuole poi inserire il grafene. Le sostanze chimiche utilizzate nella miscela iniziale e separate durante la reazione possono essere riutilizzate per l'85% circa, mentre il resto viene smaltito come rifiuti. Eventuali impurità presenti nel grafene finale possono essere dovute a quelle presenti nella grafite utilizzata come materiale di partenza. Per questo motivo è importante lavorare con grafiti con elevato grado di purezza e con contenuto di ceneri inferiore allo 0.1%wt.

Una delle applicazioni alla quale GrapheneUP® ha dato il suo contributo è nel campo della filtrazione di acqua e gas. Il prodotto di grafene utilizzato è in grado di rimuovere i contaminanti mediante assorbimento e separazione a membrana, sfruttando la particolare distribuzione dei pori che caratterizza la struttura dei nanofogli di grafene. Oltre che nel trattamento di acque e aria, può avere degli sbocchi importanti per quanto riguarda l'applicazione nei settori del food & beverage e del tabacco. Un altro prodotto in grafene, invece, è stato sviluppato per essere impiegato nel campo della decontaminazione e bonifica tramite l'assorbimento di sostanze non polari. Questo tipo di grafene sarebbe in grado di agire sulla fase libera dell'inquinante, con la capacità di non rilasciare il prodotto assorbito per gravità, senza essere affetto dal pH o dalla conduttività dell'acqua.

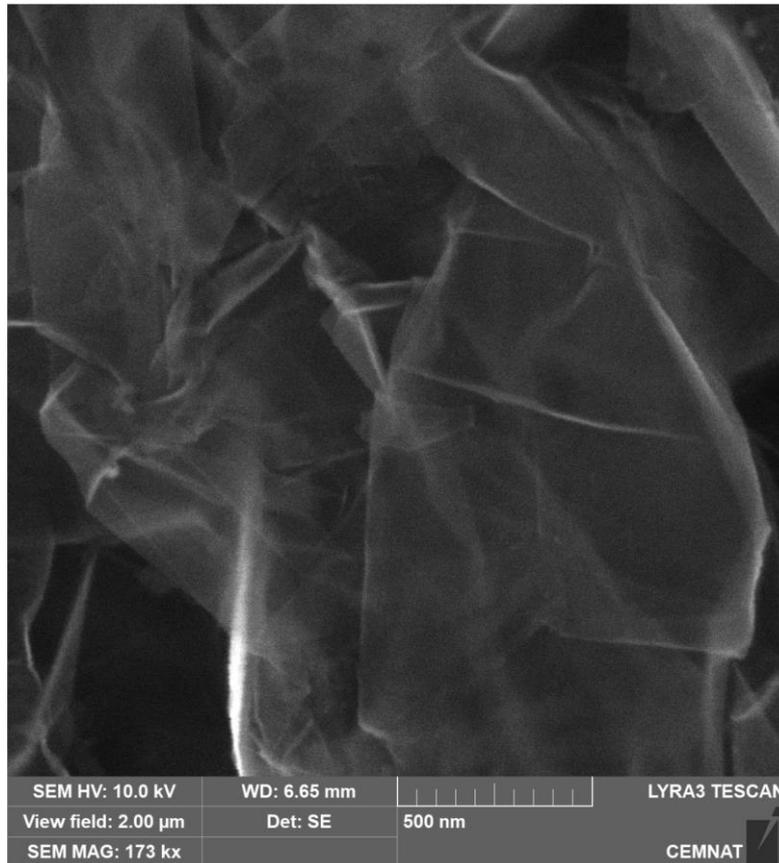


Figura 45: Immagine SEM del grafene prodotto da GrapheneUP

Date le ottime caratteristiche del grafene prodotto, un nuovo potenziale campo di applicazione, oltre a quelli già esplorati dall'azienda, potrebbe essere quello automotive. Si è quindi pensato di sfruttare l'analisi realizzata sui componenti plastici a fine vita per sperimentare il loro riciclo mediante l'aggiunta di grafene. A partire dai componenti selezionati per la separazione in campo presso il CRS e in base agli studi sui compositi di grafene analizzati, sono stati individuati alcuni componenti potenzialmente adatti per il riciclo con grafene. La scelta dei componenti è stata effettuata considerando la necessità del riciclo, escludendo quindi quei componenti costituiti da polimeri termoindurenti. Oltre a questo, sono stati ovviamente considerati i soli componenti aventi tempi di smontaggio indicativi non elevati. Infine, sono stati considerati anche i risultati osservati dagli studi sui compositi in grafene, tenendo conto di quali polimeri possono essere più abbondanti nell'auto e che quindi offrirebbero il maggior vantaggio se riciclati.

Tabella 18: Componenti plastici selezionati per possibile riciclo con grafene

Plastica	Componente
Poliammide PA	Coppe ruote
Polietilene	Serbatoio
	Serbatoio liquido lavacrystalli
Polipropilene PP	Pannelli porte
	Batticalcagno
	Ripari vano ruote
	Paraurti
	Rivestimento montante
Polimetilmetacrilato PMMA	Rivestimento montante

Una volta avvenuto lo smontaggio in campo, sono stati individuati gli effettivi componenti che potevano essere inviati all'azienda per essere riciclati, ovvero serbatoio e paraurti. Nonostante si tratti di componenti già attualmente separati presso i demolitori, essi sono stati scelti in quanto erano quelli disponibili in maggiore quantità, quindi più adatti a una sperimentazione di questo tipo. Inoltre, i due componenti sono costituiti da polietilene e polipropilene, ovvero tra i polimeri principali all'interno dell'auto, soprattutto per quanto riguarda il PP. Questo garantirebbe, in caso di esito positivo del riciclo, di estendere la soluzione trovata anche a molti altri componenti plastici, soprattutto quelli a cui è stato attribuito un livello di fattibilità 1 o 2 per quanto riguarda la facilità e la sostenibilità dello smontaggio. Si tratta, per esempio, di batticalcagno, ripari vano ruote, coppe ruote e rivestimenti montanti. Infine, negli studi analizzati, si è potuto ampiamente riscontrare l'utilizzo sia del polietilene che del polipropilene come matrici per la realizzazione dei compositi in grafene.

5. Life cycle assessment di compositi in grafene a matrice polimerica

5.1. LCA come strumento di valutazione

L'utilizzo del grafene per la produzione di compositi polimerici rappresenta un'applicazione tecnologica innovativa, soprattutto se i componenti ottenuti vengono impiegati all'interno degli autoveicoli e lo stesso vale per la soluzione del riciclo con grafene di componenti plastici da autoveicoli. Trattandosi quindi di nuove applicazioni, le loro potenzialità, così come i vantaggi che il loro impiego può determinare, sono ancora da esaminare e sperimentare. Le implicazioni che possono derivare dalla produzione di questi compositi possono estendersi a moltissimi campi e, allo stesso tempo, la fattibilità stessa legata al loro impiego deve sottostare alla realizzazione di valutazioni preliminari. Alcune delle valutazioni riguardano la loro sostenibilità, che deve essere prima di tutto economica vista l'intenzione di poter applicare la soluzione anche su larga scala. Affinché sia tale, deve essere valutato dal punto di vista economico tutto ciò che prende parte al processo produttivo, a partire dal recupero delle componenti plastiche, passando all'utilizzo del grafene e alla realizzazione del composito. Il primo di questi, cioè lo smontaggio delle componenti da recuperare, è stato già valutato in linea di massima al paragrafo 3.3, evidenziando la possibilità di potenziali introiti derivanti dalla vendita dei componenti plastici. Dal momento che si tratta di una nuova tecnologia, è molto probabile che il costo complessivo della realizzazione sia consistente e a primo impatto non abbastanza vantaggioso per poter competere con la soluzione attualmente adottata. Il costo economico, però, non è il solo che deve essere valutato, anche perché può essere controbilanciato da altri vantaggi. Infatti, data l'attenzione crescente che l'ambiente sta acquisendo negli ultimi anni, ciò che una nuova tecnologia deve poter garantire è la sostenibilità ambientale e che questa si traduca in un costo ambientale che sia il più basso possibile. Anche per valutare l'impatto ambientale che questa soluzione avrebbe se effettivamente fosse applicata, è necessario considerare tutti i passaggi coinvolti nella produzione per analizzarli dal punto di vista ambientale. Uno strumento che permette di attuare questo tipo di valutazione è l'analisi LCA.

L'analisi LCA consiste in una valutazione quantitativa dei fattori ambientali che vengono interessati durante tutto il ciclo di vita di un prodotto o di un intero processo. A partire dalla considerazione di tutti gli input e gli output che partecipano al caso considerato, vengono espressi i carichi ambientali che questi producono in termini di impatti ambientali procurati, mediante l'utilizzo di una serie di indicatori. I carichi ambientali vengono, per esempio, espressi come emissioni che possono avvenire in aria, acqua, suolo, o anche come consumo di risorse rinnovabili e non rinnovabili. Gli impatti ambientali, invece, vengono espressi a seconda dei bersagli che vengono colpiti, ovvero ecosistemi, salute umana o risorse ambientali. L'analisi LCA si sviluppa tramite l'identificazione dei

problemi ambientali chiave relativi a un determinato prodotto, che vengono coinvolti durante il suo intero ciclo di vita. Questi temi chiave devono includere attività, processi e materiali che prendono parte alla vita del prodotto a partire dall'estrazione e ottenimento delle materie prime, alla produzione del prodotto stesso, fino ad arrivare al suo uso e smaltimento. Per fare questo, quindi, devono essere tenuti in considerazione i materiali, i componenti, la tipologia di trasporto, la tipologia di smaltimento e la quantità di energia coinvolti, siccome ciascuno di essi produrrà un determinato impatto sull'ambiente. Da questo si deduce che il life cycle assessment può essere uno strumento tanto accurato quanto complesso da adottare per poter valutare un prodotto. Ovviamente, è opportuno considerare anche tutti gli altri aspetti tra cui quelli economico, sociale e tecnico per poter avere una visione globale del contributo che il prodotto può dare. Lo strumento di LCA permette di:

- Individuare soluzioni per migliorare le performance ambientali grazie alla possibilità di evidenziare i punti critici all'interno del ciclo vita;
- Selezionare indicatori di impatto ambientali validi;
- Essere di supporto, dal punto di vista ambientale, nei processi decisionali che comportano il confronto e la scelta tra più alternative.

Lo studio LCA viene normato dalle norme UNI EN ISO 14040 (2006) e UNI EN ISO 14044 (2018), che forniscono i principi, le linee guida e i requisiti della gestione ambientale e della valutazione del ciclo vita. Al fine di accompagnare e facilitare l'analisi in tutti gli step, le norme suddividono il processo di valutazione in quattro step fondamentali, che permettono di analizzare gli aspetti ambientali in modo sistematico. I quattro momenti si articolano in:

- Goal and scope definition: consiste nella definizione degli obiettivi, dei confini del sistema, del livello di dettaglio e dei limiti. Questo si realizza rispondendo alle domande sul perché si stia affrontando un'analisi LCA, a chi sono indirizzati i risultati e qual è l'area di applicazione. A questo si aggiunge una descrizione del sistema, individuando la sua unità funzionale, ovvero intorno a quale prodotto o processo fondamentale si sta costruendo l'analisi. In questa prima fase è importante saper già individuare quali possono essere gli input, output, i materiali e processi da includere nell'analisi, facendo attenzione che essi siano coerenti con i confini che si vogliono dare al sistema. Alla fine di questa fase devono essere stati compresi gli input materiali e di tipo energetico che effettivamente partecipano al processo da descrivere e gli output che effettivamente il prodotto può generare. Questa operazione si serve dei criteri di cut-off, che permettono di includere o meno gli input sulla base del loro contributo in termini di massa, energia e rilevanza ambientale. Allo stesso modo vengono utilizzati anche nella definizione degli output, per esempio se sia corretto includere i processi di trattamento dei rifiuti. Nel caso in cui si conduca uno studio di confronto, è importante che i due sistemi siano valutati sulla base della stessa unità funzionale e con considerazioni metodologiche comparabili, ovvero confini di sistema, input e output equivalenti.

- Life cycle inventory analysis: questa fase include tutto il processo di raccolta dati e di calcolo per la quantificazione degli input e output individuati. È importante indicare l'origine dei dati considerati, soprattutto per quelli che risultano fondamentali per le conclusioni dello studio. I dati possono essere estrapolati dai database di LCA disponibili, in quanto spesso si ha la necessità di far riferimento a processi specifici per i quali è difficile recuperare dati reali. Oltre a questo, possono anche essere combinati con altri provenienti da processi reali dai quali risulta possibile stimare gli input e output elementari. Una volta ottenuti i dati è possibile procedere con il calcolo, facendo attenzione che tutti i risultati vengano riferiti all'unità funzionale. Durante questa fase è anche possibile che i confini del sistema vengano ridefiniti, nel caso in cui si verifichi la necessità di includere determinati processi che inizialmente erano stati esclusi o viceversa.

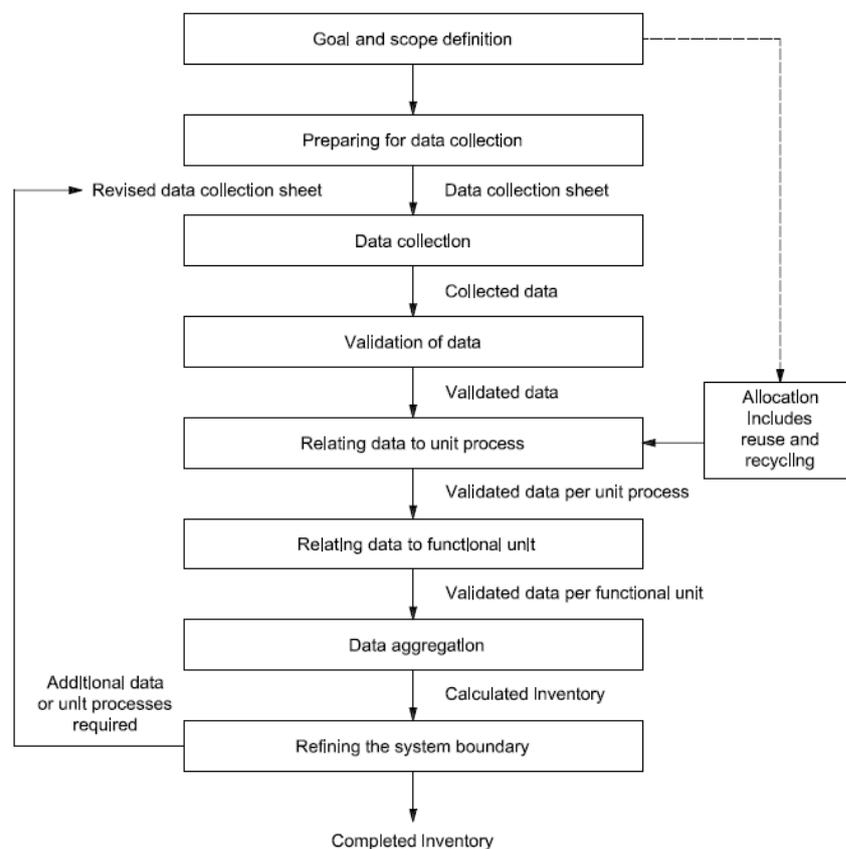


Figura 46: Procedura per la fase di life cycle inventory analysis

- Life cycle impact assessment: consiste nel processo di valutazione dei risultati ottenuti dalla fase di life cycle inventory, con l'individuazione della rilevanza degli impatti ambientali derivanti dal sistema studiato. Anche questa fase è caratterizzata da diversi elementi, che comprendono: classificazione, caratterizzazione, normalizzazione e ponderazione.

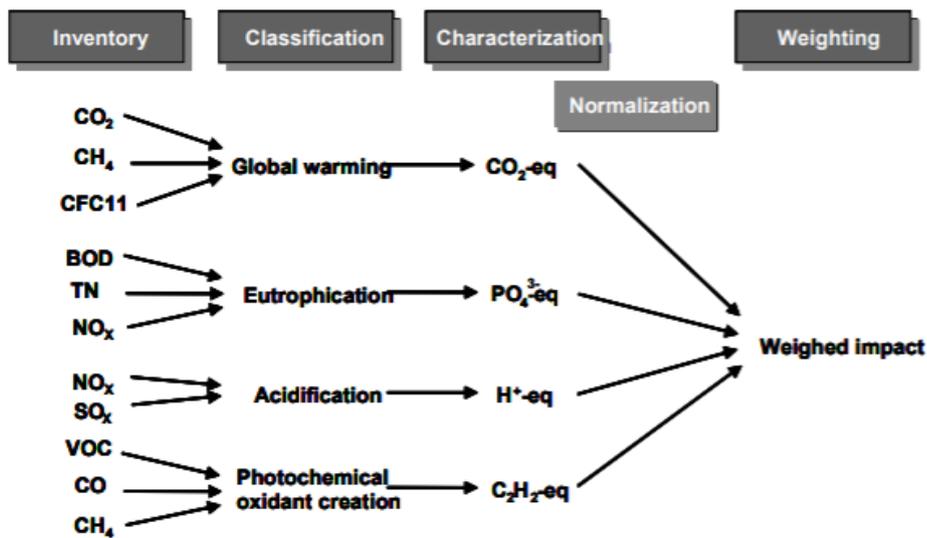


Figura 47: Relazioni tra gli elementi della fase di LCIA

La classificazione si basa sull'assegnazione degli input e output individuati nella fase di LCI a categorie di impatto. Per fare questo è necessario identificare le categorie che risultano essere il bersaglio degli impatti ambientali e definire gli indicatori delle categorie per ciascun bersaglio individuato. Alcune delle categorie di impatto normalmente utilizzate per le valutazioni LCA sono: impoverimento delle risorse abiotiche e biotiche, riscaldamento globale o cambiamento climatico, consumo di ozono, acidificazione, eutrofizzazione, ecotossicità e tossicità per l'uomo. Non tutte sono facili da definire, soprattutto può risultare difficile la stima quantitativa dell'impatto, per cui a ciascuna delle categorie d'impatto viene dato un livello di affidabilità.

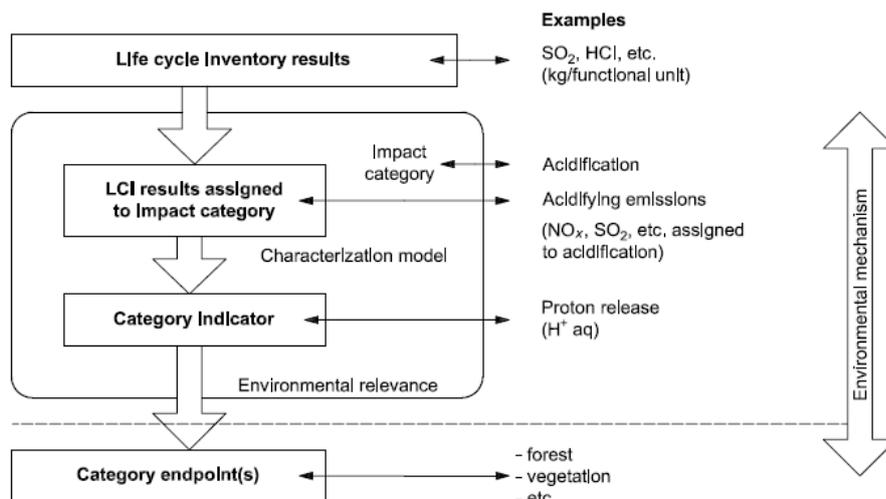


Figura 48: Esempio di indicatore di categoria ambientale

Una volta scelte le categorie d'impatto, i parametri della LCI vengono collegati alle corrispondenti categorie da una relazione causa-effetto, tenendo conto che un singolo parametro può contribuire contemporaneamente a più categorie d'impatto. Per esempio, le emissioni di NO_x possono determinare acidificazione e anche eutrofizzazione. Una volta terminata la fase di classificazione, si passa alla fase di caratterizzazione, durante la quale si quantifica l'impatto ambientale di ogni parametro della fase di inventario in ciascuna categoria scelta durante la classificazione. Per la realizzazione della quantificazione è necessario definire un preciso fattore di quantificazione per ogni categoria d'impatto. Per esempio, sia l'anidride carbonica che il metano contribuiscono al riscaldamento globale ma ciascuno in misura differente. Per esprimere in maniera generale i contributi di tutte le sostanze, si preferisce trasformare le emissioni di tutte le sostanze come se fossero tutte emissioni di CO_2 , ciascuna con il suo peso. Nel caso del metano, per esempio, 1 g di CH_4 equivale a emettere 23 g di CO_2 in termini di riscaldamento globale. Sicuramente questo tipo di soluzione porta con sé dei limiti, ma in questo modo si può ottenere una valutazione complessiva degli impatti generati da un prodotto. Vi sono poi alcuni elementi opzionali che possono essere utilizzati a discrezione dello studio LCA. Tra questi vi è la normalizzazione, che permette il calcolo dell'entità dei diversi impatti rispetto a un'informazione di riferimento, rendendo confrontabili i risultati ottenuti nelle diverse categorie.

- Life cycle interpretation: rappresenta l'ultima fase dell'analisi LCA che comprende l'identificazione dei problemi più significativi sulla base dei risultati ottenuti dalle fasi precedenti e una valutazione considerando anche, se possibile, un controllo della sensibilità e della completezza dell'analisi realizzata. Da questa analisi vengono quindi tratte le conclusioni finali [46][47].

5.2. Applicazione dell'analisi LCA al caso studio

Al fine quindi di ottenere una valutazione preliminare del riciclo delle plastiche con grafene, il processo è stato sottoposto ad un'analisi LCA. L'obiettivo è, in questo modo, di riuscire a fornire un primo strumento col quale poter validare la soluzione come realizzabile, almeno dal punto di vista ambientale, in caso di esito positivo o viceversa in caso negativo dello studio. La collaborazione con GrapheneUP® nell'ambito dello studio LCA è risultata essere di grande supporto in quanto ha permesso di poter acquisire dei dati provenienti da reali processi di produzione, aspetto importante per attribuire robustezza all'analisi stessa e ai risultati che vengono ottenuti. L'analisi è stata svolta utilizzando, come strumento di supporto, il software GaBi v.8.6 sviluppato da Thinkstep. Il software permette di modellizzare i casi seguendo una costruzione simile a un diagramma di flusso, nel quale vengono inseriti i singoli step che partecipano alla produzione totale e all'interno dei singoli processi vengono inseriti tutti i flussi di input e output che concorrono alla realizzazione del processo stesso.

L'insieme di più processi collegati fra loro viene definito piano, per cui tutte le volte che verrà utilizzato il termine piano, si intenderà l'insieme delle operazioni necessarie alla costruzione di un determinato processo produttivo. In alcuni casi è possibile anche che un determinato piano partecipi come singolo step in un processo produttivo. Questo sarà il caso della costruzione del processo di produzione del composito polimerico in grafene, come verrà spiegato più avanti.

5.2.1. Obiettivo dello studio e campo di applicazione

L'obiettivo di questo studio di life cycle assessment è quello di stabilire l'impatto ambientale provocato dalla soluzione di riciclare dei componenti plastici provenienti da veicoli a fine vita per mezzo dell'introduzione di grafene.

Con questa valutazione si vuole soprattutto avere un'idea della fattibilità di questa soluzione, in quanto, in caso positivo, potrebbe essere proposta come alternativa all'attuale modalità di smaltimento di molte delle plastiche presenti sui veicoli, dando un contributo positivo alla riduzione degli impatti provenienti dal settore automotive. Come indicatore di supporto per poter confermare o meno la sua sostenibilità ambientale, viene utilizzato il confronto del processo con l'alternativa attualmente adottata, ovvero la produzione del componente semplicemente a partire da plastica vergine.

Come anticipato, il processo di LCA viene concepito come prosecuzione dell'analisi realizzata in questo studio sui veicoli a fine vita. Per questo, a partire dai risultati ottenuti dalla selezione delle potenziali componenti riciclabili dai veicoli a fine vita, sono state scelte quelle candidabili per un riciclo con grafene. A questo proposito, sulla base della disponibilità di materiali presenti presso l'azienda demolitrice CRS e delle ricerche condotte sui compositi di grafene, sono state inviate all'azienda GrapheneUP® delle opportune quantità di paraurti in polipropilene (PP) e serbatoi in polietilene ad alta densità (HDPE). Queste componenti sono già solitamente separate presso i demolitori e normalmente vendute, se possibile, come pezzi di ricambio. Nonostante questo, è importante considerare, come messo in luce dai risultati al paragrafo 2.4, che il polipropilene e il polietilene sono due polimeri che occupano rispettivamente il 30% e il 6% del totale delle plastiche. In particolare, il polipropilene è anche il polimero che più contribuisce alla percentuale plastica del fluff, per cui, riuscire a fare un passo verso la sua riduzione come rifiuto da smaltire, rappresenterebbe un'importante conquista per l'innalzamento dei target di riciclo e riuso.

L'analisi LCA, a seconda dei confini di sistema che si vogliono stabilire, può adottare diversi tipi di approccio, ovvero: gate to gate, cradle to gate o cradle to grave.

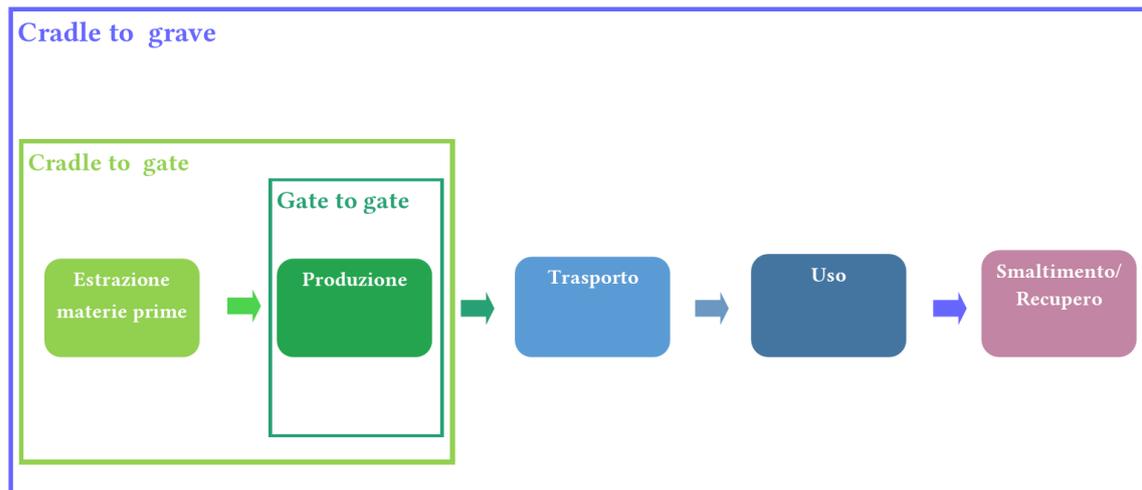


Figura 49: Possibili approcci di LCA a seconda dei confini che si stabiliscono

L'approccio cradle to grave permette di elaborare la valutazione più completa, riguardando l'intero ciclo di vita del prodotto. Per il presente caso studio si è però preferito focalizzare l'attenzione soprattutto sulla prima parte del ciclo di vita, ovvero l'utilizzo delle materie prime e il processo di produzione, riguardanti entrambi i processi di riciclo con grafene e normal produzione. Per questo è stato adottato l'approccio "cradle to gate".

Gli step del ciclo vita che vengono analizzati sono quindi i seguenti:

- **Materiali:** utilizzo delle materie prime coinvolte in entrambi i processi considerati, quindi sia la plastica utilizzata nella normal produzione per la produzione dei componenti auto, sia le materie prime necessarie alla produzione del grafene. Nel caso del riciclo del grafene, la plastica viene considerata come semplice rifiuto che subisce il processo di recupero, per cui l'origine del processo di riciclo risulta essere non una materia prima, ma una materia prima seconda.
- **Processo di produzione:** il riciclo con grafene è stato articolato come l'insieme di più processi separati, comprendenti il riciclo della plastica, la produzione del grafene e il processo di produzione del composito. Per quanto riguarda il processo di confronto, esso comprende semplicemente il processo produttivo per ottenere la plastica e la produzione del componente tramite injection moulding a partire dalla plastica. Per i processi considerati si è cercato di tenere conto di tutti i possibili flussi di energia, acqua e sostanze correlati ad essi.
- **Smaltimento:** è stato tenuto in considerazione il processo di smaltimento solo per quelle operazioni, interne ai singoli processi stessi, che lo richiedevano, per raggiungere un maggiore grado di completezza. Per i processi principali, invece, l'analisi si è fermata una volta costruito il processo produttivo, senza analizzare l'end-of-life del componente plastico.

Di seguito si riportano i diagrammi preliminari che schematizzano la struttura dei diversi processi coinvolti.

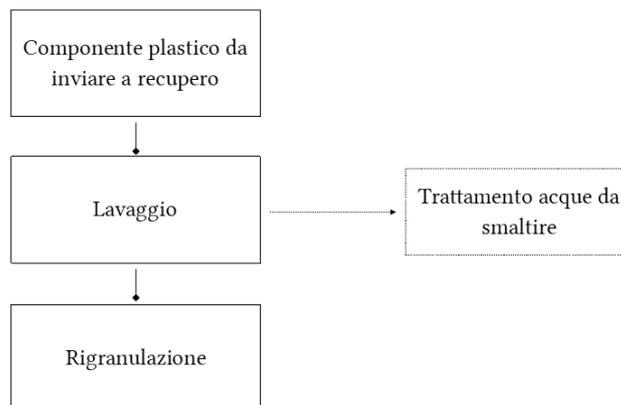


Figura 50: Diagramma iniziale del processo di riciclo della plastica

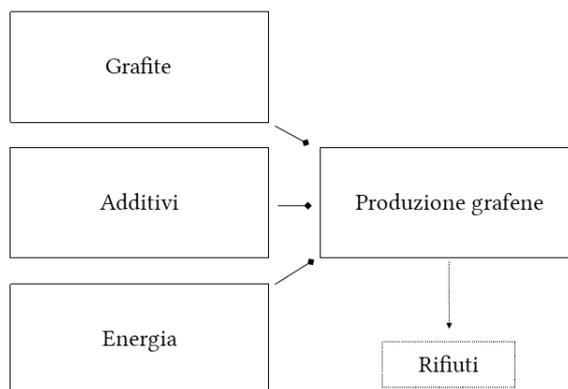


Figura 51: Diagramma iniziale del processo di produzione del grafene

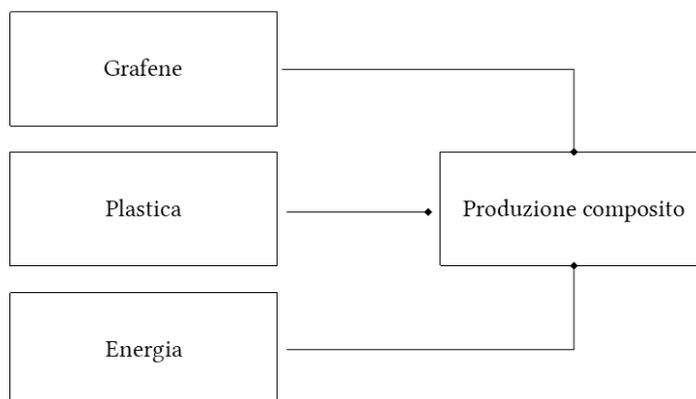


Figura 52: Diagramma iniziale della produzione di composito polimero-grafene

L'unità funzionale scelta per sviluppare la valutazione ambientale e per rendere paragonabili i due processi è l'unità del componente plastico prodotto, che viene espressa come 1 kg di componente. Questo poiché entrambi i prodotti dei due processi sono concepiti per poi essere impiegati a bordo del veicolo.

Non è stato preso come riferimento un componente preciso come può essere il paraurti o il serbatoio con i relativi pesi in quanto risulta più semplice concettualmente considerare l'impatto di una singola unità di peso. Per quanto riguarda i singoli processi di produzione di grafene e riciclo della plastica, anche al loro interno i processi sono stati riferiti all'unità di produzione e quindi rispettivamente 1kg di grafene e 1kg di plastica riciclata. Una volta uniti al processo complessivo, le relative quantità sono poi state scalate a seconda di quelle necessarie per ottenere 1kg di composito.

Per quanto riguarda la categoria e qualità dei dati, per la modellizzazione sono stati utilizzati sia dati primari che dati secondari. I dati primari sono stati quelli forniti direttamente dall'azienda GrapheneUP® riguardanti la produzione di grafene e parte della produzione del composito. Si tratta quindi di dati altamente rappresentativi, essendo provenienti da un reale processo industriale che quindi danno maggiore affidabilità per quanto riguarda i risultati ottenibili dalla valutazione. È stato invece necessario ricorrere ai dati secondari nei casi in cui non era possibile risalire direttamente agli enti coinvolti nel processo o nel caso in cui fosse necessario utilizzare un processo standard facilmente reperibile nelle banche dati. In questo caso, per l'inserimento dei dati, sono stati utilizzati quelli reperibili mediante i database forniti dal software di calcolo LCA GaBi. Un esempio di questo tipo di dati sono quelli necessari a descrivere tutti i flussi ausiliari che intervengono nei processi tra i quali acqua, elettricità, calore, additivi.

5.2.2. Raccolta dati di inventario

La fase di raccolta dati è stata realizzata rispettando i confini del sistema e talvolta ridefinendoli nel corso dell'analisi, per esempio scegliendo di includere i processi di trattamento dei rifiuti prodotti. Attraverso la ricerca delle informazioni da inserire sono stati meglio definiti e chiariti i processi coinvolti, così come i flussi necessari di materie prime e di energia presenti in ciascuno step. Di seguito verranno analizzate le scelte e le informazioni selezionate per ciascuno step della modellizzazione.

1) Processo di riciclaggio del componente plastico

Il processo di riciclo è stato interamente modellizzato con l'utilizzo dei processi preesistenti all'interno del database del software, trattandosi di un'operazione non direttamente svolta dall'azienda GrapheneUP®.

Per la sua modellizzazione è stata realizzata una ricerca riguardante i casi studio di life cycle assessment su processi di riciclaggio della plastica e i processi presenti nella sezione di recupero dei rifiuti del database. Si è preferito non utilizzare direttamente i dati riscontrati nei casi studio, in quanto

ritenuti troppo specifici e fuorvianti rispetto al caso in esame ma grazie ad essi è stato possibile identificare i processi principali coinvolti nel riciclo, ovvero il lavaggio e la pellettizzazione dei rifiuti plastici.

Il piano relativo al processo di riciclaggio è stato modellizzato con riferimento al prodotto da ottenere, ovvero 1 kg di plastica riciclata. Grazie al database è stato possibile ricorrere all'utilizzo di questi processi:

- Washing: un processo costruito secondo un sistema gate to gate relativo allo specifico riciclaggio della plastica, nel quale vengono tenuti in conto i flussi necessari che intervengono, ovvero acqua, elettricità ed energia termica. Gli input del processo sono: il rifiuto da recuperare, indicato come plastica generica, elettricità, energia termica ed acqua. Gli output invece sono il rifiuto plastico e l'acqua da inviare a smaltimento.
- Pelletizing and compounding: rappresenta lo step finale nel processo di riciclaggio della plastica che comprende la granulazione e il compounding. La granulazione è il processo di frammentazione della plastica, che la rende così pronta ad essere nuovamente fusa durante il processo di compounding nel quale viene anche mescolata ad additivi e poi successivamente estrusa. All'interno del database, il processo di frammentazione non era presente a parte ma disponibile solo come accoppiato a quello di compounding. Siccome comunque la plastica, per essere incorporata al grafene, deve subire un processo di compounding o simili per essere fusa, si è deciso di inglobarlo nel processo di riciclo.

Come input all'intero processo di riciclaggio si è ritenuto ragionevole inserire un processo di demolizione di veicoli, siccome non era disponibile un processo che indicasse la produzione di un singolo rifiuto plastico da poter inserire come input al processo di lavaggio. In questo modo è stato possibile riferire la plastica da recuperare a quella prodotta dalla demolizione del veicolo. Questa soluzione non è completamente pertinente dal punto di vista della valutazione, in quanto, in questo modo, vengono calcolati tutti gli impatti derivanti dalla demolizione complessiva del veicolo, mentre lo studio si vuole incentrare esclusivamente sugli impatti provenienti dal riciclo del componente plastico. Nonostante questo, la demolizione del veicolo è comunque strettamente inerente al riciclo con grafene, essendo un processo ad esso preliminare, per cui si è ritenuto corretto il suo inserimento. Inoltre, si è considerato il trattamento delle acque reflue provenienti dal processo di lavaggio, insieme ai flussi di additivi ed elettricità ad esso necessari. Di seguito vengono riportati il processo, così come è stato modellizzato in GaBi e i dati di inventario ad esso relativi.

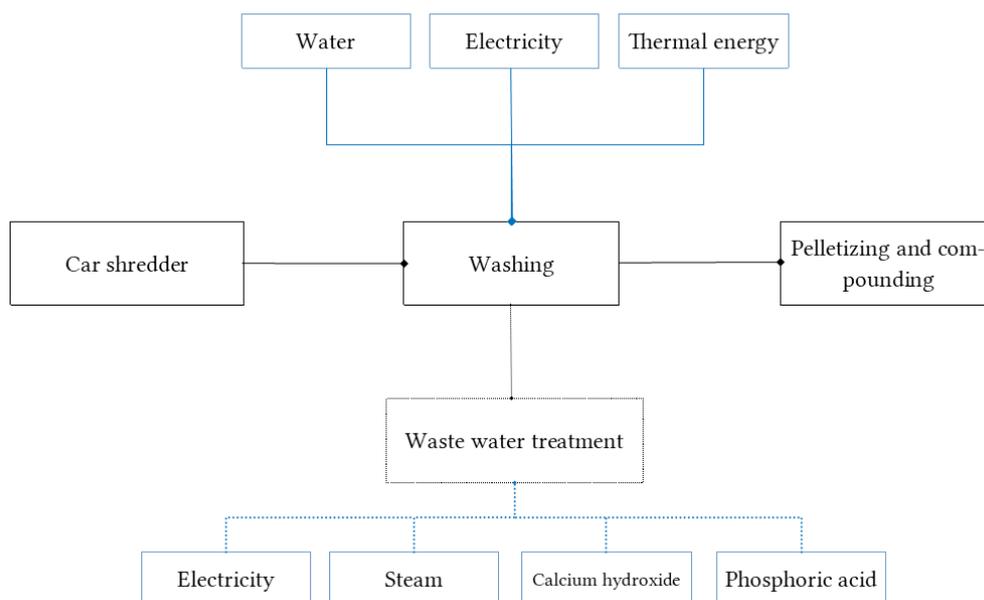


Figura 53: Schema del processo di riciclo plastica realizzato su GaBi

Tabella 19: Dati di inventario per la produzione di 1kg di plastica riciclata

Flussi Washing	Valore	Unità
Electricity	0.631	MJ
Plastic waste	1.05	kg
Thermal energy	1.53	MJ
Water input	3.16	kg
Water output waste	3.16	kg
Flussi water treatment		
Water	3.16	kg
Electricity	0.009	MJ
Steam	0.322	MJ
Calcium hydroxide	0.0036	kg
Phosphoric acid	1.97E-7	kg
Flussi Pelletizing and compounding		
Plastic waste	1.02	kg
Electricity	1.12	MJ

2) Processo di produzione del grafene

La produzione del grafene, già descritta al paragrafo 4.3.1, è stato modellizzata sulla base delle informazioni fornite dall'azienda GrapheneUP®, riferendo tutti i processi del piano al prodotto da ottenere, ovvero 1 kg di grafene.

Per motivi di riservatezza non è possibile esplicitare l'esatta composizione della miscela utilizzata, ma è stato possibile considerare l'idrossido di sodio come sostanza di riferimento agente come additivo

nel processo. Siccome non esiste nel database del software alcun processo relativo al grafene, il modello è stato creato ex novo, ricorrendo all'utilizzo del database solo per quei flussi elementari coinvolti nel processo.

Un punto importante da sottolineare è l'inserimento della quantità di additivi. Siccome nel processo produttivo di GrapheneUP®, gli additivi per ottenere il grafene vengono riutilizzati per l'85%, in input è stato inserito solo il 15% del totale di additivi necessari. Questa percentuale di additivi, che non può essere recuperata nei processi di separazione, entra a far parte del volume di acque da smaltire pari a 120ml, il cui trattamento viene gestito esternamente all'azienda. Anche in questo caso, si è preferito ricorrere all'inserimento di un trattamento delle acque reflue. Siccome si tratta di acque contenenti additivi chimici e non avendo indicazioni sul fine vita, è stato utilizzato un processo che prevede, dopo il trattamento, l'incenerimento del fango ottenuto, in modo da valutare gli impatti complessivi nelle condizioni meno favorevoli.

La modellizzazione del grafene presenta un punto critico riguardante la grafite come sostanza di input, che normalmente viene direttamente comprata per produrre il grafene e non prodotta dall'azienda stessa. Nonostante sia stato possibile inserire la grafite come flusso di input al processo, nel database utilizzato non era disponibile il processo di produzione della grafite a partire dall'antracite. In questo modo non può essere considerata una parte degli impatti prodotti dall'estrazione della materia prima e dall'energia consumata nel processo di utilizzo della stessa. Nonostante questo, il flusso di input inserito era comunque fornito di alcuni dati aggiuntivi sugli impatti prodotti dal ciclo di vita della grafite. Al fine di avere un livello di accuratezza ancora maggiore, potrebbe essere utile valutare più approfonditamente questo punto. Di seguito si riportano il diagramma del processo e i dati di inventario.

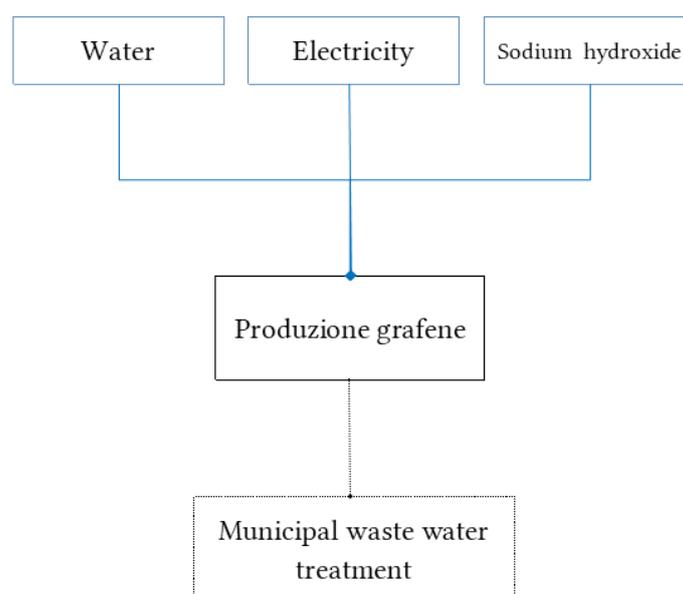


Figura 54: Schema del processo di produzione del grafene realizzato su GaBi

Tabella 20: Dati di inventario per la produzione di 1 kg di grafene

Flussi Produzione grafene	Valore	Unità
Electricity	2.34	MJ
Water input	0.16	kg
Water output waste	0.12	kg
Graphite	1.03	kg
Sodium hydroxide	0.0975	kg

3) Processo di produzione del componente plastico

Questo processo di produzione, che rappresenta l'alternativa con cui confrontare il caso studio, è stato modellato attraverso i processi presenti nel database, prendendo come riferimento una normale produzione di componenti plastici.

Al fine di una corretta modellazione è stato consultato lo studio "Life Cycle Assessment of Polymers in an Automotive Assist Step", in cui viene descritta la produzione di una componente automotive in polipropilene e la sua realizzazione in GaBi. In questo modo è stato possibile modellizzare il ciclo produttivo di un componente automobilistico in plastica, rendendo lo studio più specifico e accurato per quanto riguarda il possibile utilizzo dei componenti all'interno di un veicolo.

La produzione del componente richiede l'utilizzo della materia plastica vergine che viene poi lavorata tramite injection moulding per formare il componente. Nel riciclaggio era stato necessario considerare una materia plastica generica, essendo il processo del database fissato per un generico rifiuto plastico. In questo caso, come materia prima, è stato utilizzato il polipropilene, rendendo la valutazione più specifica per quanto riguarda gli impatti provocati dalla produzione del PP. Si è scelto il polipropilene poiché è impiegato nella maggior parte delle componenti plastiche automobilistiche. Sono stati aggiunti gli altri flussi richiesti per la realizzazione dell'injection moulding. Anche in questo caso il piano del processo è stato riferito all'unità di produzione rappresentata da 1kg di componente automotive in polipropilene.

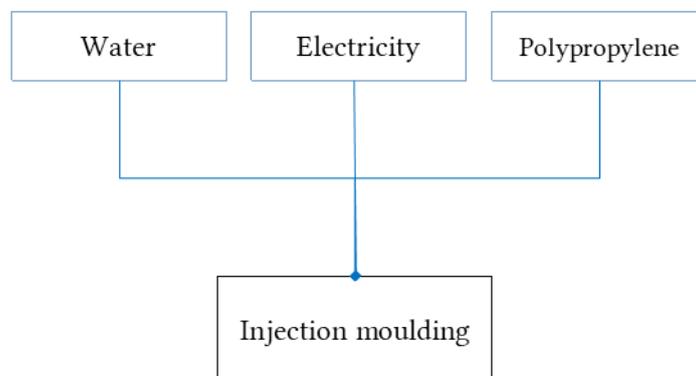


Figura 55: Schema del processo di produzione del componente automotive su GaBi

Tabella 21: Dati di inventario per la produzione di 1kg di componente automotive in PP

Flussi Produzione componente automotive	Valore	Unità
Electricity	6.64	MJ
Water input	0.441	kg
Polypropylene granulate	1.02	kg

4) *Processo di produzione del composito in grafene a matrice polimerica*

Per questo processo è stato necessario attingere sia da dati primari che secondari. I dati primari sono stati forniti dall'azienda e riguardano le percentuali di grafene necessarie per la produzione di compositi, che variano a seconda che la matrice sia termoplastica, termoindurente o elastomerica. Esse risultano essere tra 0.5 e 1.8%wt per i termoplastici, 0.05-0.15%wt per i termoindurenti e circa 0.5%wt per gli elastomeri. Data la difficoltà di riciclo che mostrano i polimeri termoindurenti, è stato preso come riferimento il riciclo del polipropilene e quindi una matrice termoplastica. Si è scelto di considerare una percentuale di grafene pari all'1%, anche sulla base dell'analisi dei casi studio di compositi in grafene, nei quali venivano utilizzate cariche anche piuttosto basse e tenendo presente che, trattandosi di polipropilene riciclato, è necessario uno sforzo maggiore per ottenere le caratteristiche meccaniche e fisiche richieste. In ogni caso, per l'esatta percentuale da inserire, sono necessarie delle prove su più provini di compositi con cariche differenti, al fine di individuare quale carica sarebbe in grado di conferire le caratteristiche richieste per una successiva applicazione automobilistica. È da tenere presente che, nel caso di carica massima, si tratterebbe di utilizzare 180g di grafene per 1kg di plastica rispetto ai 100g nel caso di 1%wt, per cui comunque quantità molto contenute di grafene, che non determinano una significativa variazione nei risultati della valutazione ambientale. Oltre alla quantità di grafene necessaria, è stato fornito anche il dato di energia richiesta per la produzione del composito.

Per quanto riguarda l'organizzazione del piano di produzione del composito, esso è costituito sia dal processo vero e proprio di miscelazione per la sua produzione, sia dai precedenti step creati ovvero quello di riciclo della plastica e di produzione del grafene. Per questo, i due piani sono stati inseriti all'interno di quello del composito ma questa volta scalandoli in funzione dell'unità di composito da ottenere, in quanto l'unità funzionale dell'intero sistema è 1kg di composito in grafene e polimero.

Al fine di rendere i due processi chiave il più possibile confrontabili, si è considerato l'utilizzo della stessa tecnica di injection moulding anche per il piano del composito, dal momento che si tratta comunque di una soluzione adottata per la produzione dei materiali compositi.

Vengono riportati lo schema del modello realizzato in GaBi e i dati in inventario relativi.

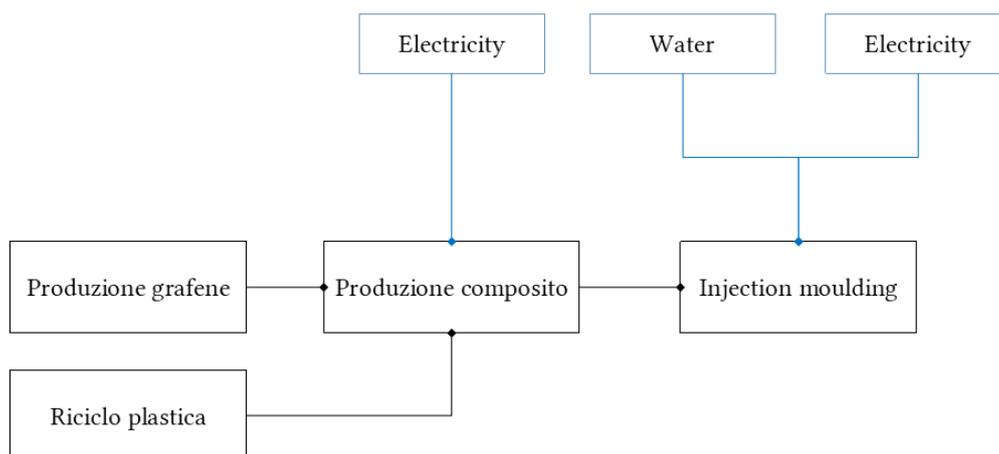


Figura 56: Schema del processo di produzione del composito in grafene a matrice polimerica su GaBi

Tabella 22: Dati di inventario per la produzione di 1kg di composito in grafene a matrice polimerica

Flussi graphene production	Valore	Unità
Graphite	10.5	g
Electricity	0.0239	MJ
Water input	1.63	g
Sodium hydroxide	0.995	g
Flussi composite production		
Graphene	10.2	g
Electricity	1.1	MJ
Plastic	1.02	kg
Flussi injection moulding		
Graphene-polymer composite	1.02	kg
Electricity	6.64	MJ
Water	0.441	kg

5.2.3. Valutazione degli impatti

I potenziali impatti sono stati calcolati a partire dai dati di inventario di input e output, valutando tutti i diversi step che compongono il ciclo vita del caso studio e che sono stati precedentemente descritti. Il metodo di aggregazione e classificazione degli impatti ambientali scelto è il PEF (Product Environmental Footprint) raccomandato dall'International Reference Life Cycle Data System (ILCD). Il PEF rappresenta un'iniziativa della Commissione Europea al fine di stabilire un approccio metodologico comune per la quantificazione delle performance ambientali di ogni bene e servizio, attraverso il proprio ciclo vita. Questo metodo propone una serie di indicatori d'impatto ambientale, la cui affidabilità e qualità è stata voluta dal Joint Research Center (JRC). Il JRC elenca tutti i modelli di caratterizzazione, così come i relativi fattori di caratterizzazione e li classifica a seconda della loro qualità in base a tre livelli:

- Livello I: raccomandato e soddisfacente;
- Livello II: raccomandato ma con la necessità di miglioramenti;
- Livello III: raccomandato ma da applicare con attenzione.

I metodi considerati migliori tra quelli analizzati per una data categoria d'impatto ma ancora immaturi per poter essere raccomandati, vengono indicati come "interim". Di seguito vengono riportate le categorie d'impatto con le relative classificazioni:

Tabella 23: Indicatori d'impatto ambientale e relativo livello

Categorie d'impatto ambientale	Livello
Climate change [kg CO2 eq.]	I
Ozone depletion [kg CFC-11 eq.]	I
Ecotoxicity freshwater [CTUe]	II/III
Eutrophication freshwater [kg P eq.]	II
Eutrophication marine [kg N eq.]	II
Eutrophication terrestrial [Mole of N eq.]	II
Human toxicity, cancer effects [CTUh]	II/III
Human toxicity, non-cancer effects [CTUh]	II/III
Ionizing radiation, human health [kBq U235 eq.]	II
Land use [kg C deficit eq.]	III
Particulate matter/Respiratory inorganics [kg PM2.5 eq.]	I
Photochemical ozone formation, human health [kg NMVOC eq.]	II
Resource depletion water [m ³ eq.]	III
Resource depletion mineral, fossils and renewables [kg Sb eq.]	II
Acidification [Mole of H ⁺ eq.]	II

Sulla base dei livelli attribuiti a ciascun indicatore d'impatto ambientale, sono quindi stati calcolati i relativi impatti, prestando attenzione soprattutto ai risultati riguardanti il climate change, essendo esso uno dei principali indicatori.

1) *Materiali*

Gli step iniziali dei due processi principali, ovvero la produzione del componente plastico e quella del composito, consistono nella produzione delle materie, siano esse prime o secondarie, fondamentali per la realizzazione dei processi. Nel caso della produzione del componente plastico, il polipropilene rappresenta la materia prima che viene utilizzata, mentre nel caso del composito si può dire che le materie prime siano il grafene e la plastica riciclata che rappresenta una materia prima secondaria. Si può quindi fare un confronto tra i materiali utilizzati nei due processi per osservare gli impatti che ne derivano, considerando di utilizzare 1kg di ogni materia prima.

Tabella 24: Risultati LCA della produzione delle materie prime

Categorie d'impatto	Polipropilene	Totale composito	Plastica riciclata	Grafene
Acidification [Mole of H+ eq.]	7.54E-03	2.23E-03	1.07E-03	1.16E-03
Climate change excl biogenic carbon [kg CO2 eq.]	2.01E+00	8.90E-01	5.27E-01	3.63E-01
Climate change incl biogenic carbon [kg CO2 eq.]	2.01E+00	8.91E-01	5.27E-01	3.64E-01
Ecotoxicity freshwater [CTUe]	6.43E-03	2.65E+00	2.64E+00	1.23E-02
Eutrophication freshwater [kg P eq.]	9.84E-05	7.86E-05	7.72E-05	1.40E-06
Eutrophication marine [kg N eq.]	1.34E-03	1.16E-03	9.00E-04	2.59E-04
Eutrophication terrestrial [Mole of N eq.]	1.43E-02	5.37E-03	2.69E-03	2.68E-03
Human toxicity cancer effects [CTUh]	1.40E-11	5.68E-08	5.64E-08	3.65E-10
Human toxicity non-cancer effects [CTUh]	1.77E-09	4.60E-07	4.57E-07	2.51E-09
Ionizing radiation human health [kBq U235 eq.]	-	2.89E-01	1.26E-01	1.63E-01
Land use [kg C deficit eq.]	-	4.25E-01	2.46E-01	1.79E-01
Ozone depletion [kg CFC-11 eq.]	1.44E-07	2.68E-12	1.20E-12	1.48E-12
Particulate matter/Respiratory inorganics [kg PM2.5 eq.]	4.00E-04	1.10E-04	4.99E-05	5.99E-05
Photochemical ozone formation human health [kg NMVOC eq.]	4.14E-03	1.37E-03	6.85E-04	6.81E-04
Resource depletion water [m³ eq.]	5.68E-03	5.57E-02	3.31E-02	2.26E-02
Resource depletion mineral, fossils and renewables [kg Sb eq.]	1.79E-06	4.61E-04	1.69E-06	4.59E-04

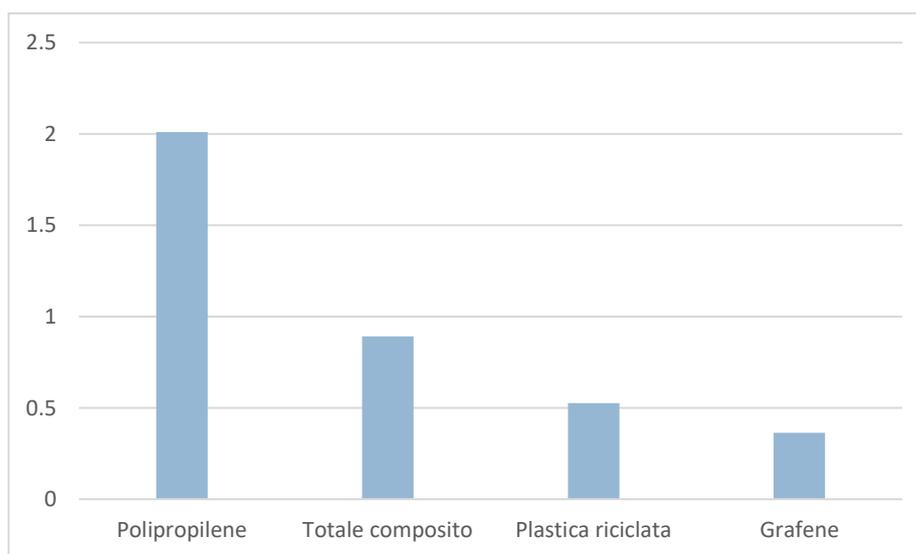


Figura 57: Climate change [kg CO2 ep] delle materie prime

Come è possibile notare dai risultati, le materie prime del componente plastico risultano essere le più impattanti sia rispetto ai singoli processi di produzione della plastica riciclata e del grafene, sia rispetto alla somma dei due, tenuto conto che nella produzione del composito partecipano entrambi i materiali come materie prime. I valori che risultano più elevati nel composito rispetto al polipropilene sono:

- L'ecotossicità dell'acqua a causa del processo di trattamento delle acque reflue;
- La tossicità umana sempre legata al trattamento delle acque reflue nel riciclo della plastica;

- Impoverimento delle risorse idriche, da imputare soprattutto al riciclo della plastica a causa della demolizione del veicolo. È da tenere presente che questo indicatore ha un livello III di raccomandazione per cui è opportuno conferire meno rilevanza a questo dato rispetto agli altri;
- Impoverimento delle risorse minerali e fossili dovuto all'utilizzo della grafite nella produzione del grafene.

Ponendo maggiore attenzione sugli indicatori con livello di raccomandazione I, possiamo notare che nel caso del climate change vi è una differenza di un ordine di grandezza tra i due processi principali e che tra i due materiali utilizzati nel composito, la plastica risulta quella più impattante in termini di CO₂, soprattutto per la quantità di energia richiesta nella preparazione della plastica. Anche per quanto riguarda l'emissione di particolato, il polipropilene mostra un'emissione di PM_{2.5} che è quattro volte superiore a quella del materiale del composito. Per quanto riguarda, invece, la riduzione dello strato di ozono, il polipropilene mostra un impatto maggiore di ben cinque ordini di grandezza.

Confrontando, invece, i due materiali utilizzati nella produzione del composito, si vede come il riciclo della plastica risulta quasi sempre più impattante rispetto al grafene. Solo nel caso dell'ozone depletion e del particulate matter, l'impatto della produzione del grafene supera di poco quello del riciclo. Inoltre, è importante ricordare che questo confronto è stato fatto tenendo presente un'unità funzionale di 1kg per ogni materiale, mentre la reale quantità di grafene che viene utilizzato risulta essere cento volte minore, per cui il suo impatto si riduce ulteriormente.

2) Processo produttivo del grafene

Dato il suo carattere innovativo risulta interessante osservare nello specifico i risultati degli impatti legati ai processi coinvolti nella produzione del grafene.

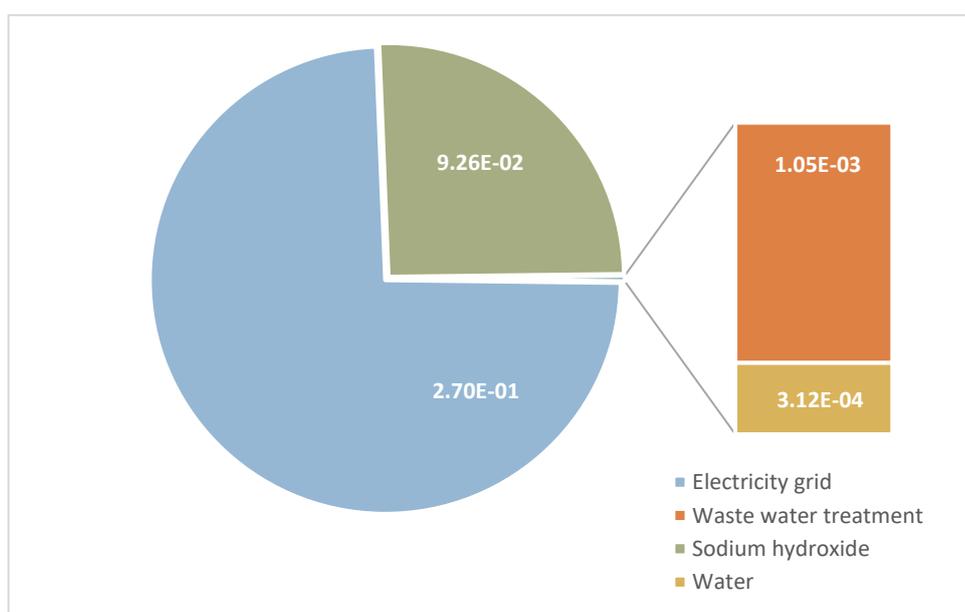


Figura 58: Climate change [kg CO₂eq] dei processi del grafene

Tabella 25: Risultati LCA della produzione di grafene

Categorie d'impatto	Electricity	Waste water treatment	Sodium hydroxide	Water	Produzione grafene
Acidification [Mole of H+ eq.]	8.46E-04	1.90E-06	3.15E-04	7.27E-07	
Climate change excl biogenic carbon [kg CO2 eq.]	2.70E-01	1.65E-04	9.19E-02	2.32E-04	
Climate change incl biogenic carbon [kg CO2 eq.]	2.70E-01	1.05E-03	9.26E-02	3.12E-04	
Ecotoxicity freshwater [CTUe]	8.20E-03	3.51E-04	3.69E-03	5.39E-05	
Eutrophication freshwater [kg P eq.]	7.53E-07	1.53E-07	4.71E-07	2.00E-08	
Eutrophication marine [kg N eq.]	1.70E-04	1.27E-06	8.74E-05	2.92E-07	
Eutrophication terrestrial [Mole of N eq.]	1.72E-03	7.08E-06	9.56E-04	2.36E-06	
Human toxicity cancer effects [CTUh]	2.24E-10	9.41E-12	1.30E-10	1.59E-12	
Human toxicity non-cancer effects [CTUh]	1.24E-10	8.61E-11	2.29E-09	1.12E-11	
Ionizing radiation human health [kBq U235 eq.]	1.33E-01	1.22E-05	3.06E-02	4.66E-05	
Land use [kg C deficit eq.]	1.41E-01	2.40E-05	3.77E-02	9.51E-05	
Ozone depletion [kg CFC-11 eq.]	1.20E-12	1.13E-16	2.78E-13	4.43E-16	
Particulate matter/Respiratory inorganics [kg PM2.5 eq.]	4.12E-05	6.80E-08	1.86E-05	3.84E-08	
Photochemical ozone formation human health [kg NMVOC eq.]	4.47E-04	1.63E-06	2.32E-04	5.56E-07	
Resource depletion water [m³ eq.]	1.82E-02	3.35E-06	4.36E-03	4.01E-05	
Resource depletion mineral, fossils and renewables [kg Sb eq.]	1.25E-06	1.58E-10	2.95E-07	2.50E-10	4.58E-04

Sempre considerando l'unità produttiva di 1 kg di grafene, è possibile capire quali degli step coinvolti nel processo, contribuiscono maggiormente ai singoli impatti.

Come è possibile dedurre dal grafico e dai valori riportati in tabella, il processo che riporta i risultati più alti in termini di impatti è sempre quello dell'utilizzo di energia elettrica. Per modellare l'utilizzo di energia elettrica è stato utilizzato il mix energetico medio tra gli Stati dell'Unione Europea. Per questo, il relativo impatto può cambiare a seconda del Paese di produzione del grafene, risultando meno impattante nelle Nazioni che dispongono di una maggior produzione di energia da fonti rinnovabili. Siccome risulta il processo più significativo, potrebbe essere interessante osservare come varia l'impatto complessivo a seconda del Paese di produzione.

Un altro importante fattore è il fatto che il grafene possa essere prodotto in uno Stato diverso da quello dove si produce il composito. In questo studio non è stata presa in considerazione la fase di trasporto delle materie prime, ma, in una situazione di produzione e utilizzo che avvengono in due diversi Stati, il suo calcolo può essere ritenuto significativo.

3) Confronto tra le due alternative

Il confronto dei due processi principali viene fatto considerando tutti gli impatti legati sia alla produzione del componente composito che a quella del componente in polipropilene. Come sottolineato in precedenza, i due processi sono stati resi comparabili calcolando entrambi i piani come riferiti all'unità funzionale di 1 kg di prodotto, oltre al fatto che sia il composito che il componente in PP sono stati modellizzati utilizzando la tecnica di injection moulding. Di seguito vengono riportati i risultati complessivi per ogni impatto.

Tabella 26: Risultati LCA dei due processi a confronto

Categorie d'impatto	Composito	Componente in PP
Acidification [Mole of H+ eq.]	3.91E-03	9.94E-03
Climate change excl biogenic carbon [kg CO2 eq.]	1.44E+00	2.77E+00
Climate change incl biogenic carbon [kg CO2 eq.]	1.44E+00	2.77E+00
Ecotoxicity freshwater [CTUe]	2.72E+00	2.97E-02
Eutrophication freshwater [kg P eq.]	8.13E-05	1.01E-04
Eutrophication marine [kg N eq.]	1.48E-03	1.82E-03
Eutrophication terrestrial [Mole of N eq.]	8.46E-03	1.92E-02
Human toxicity cancer effects [CTUh]	5.83E-08	6.51E-10
Human toxicity non-cancer effects [CTUh]	4.67E-07	2.13E-09
Ionizing radiation human health [kBq U235 eq.]	5.69E-01	3.77E-01
Land use [kg C deficit eq.]	7.19E-01	4.00E-01
Ozone depletion [kg CFC-11 eq.]	5.22E-12	1.44E-07
Particulate matter/Respiratory inorganics [kg PM2.5 eq.]	1.88E-04	5.17E-04
Photochemical ozone formation human health [kg NMVOC eq.]	2.19E-03	5.41E-03
Resource depletion water [m³ eq.]	9.41E-02	5.73E-02
Resource depletion mineral, fossils and renewables [kg Sb eq.]	1.05E-05	5.33E-06

Da un'osservazione globale l'impatto ambientale risulta maggiore per quanto riguarda la produzione del componente in PP. Gran parte degli impatti generati dalla produzione del componente in PP sono in realtà legati a quelli prodotti dal processo della materia prima, analizzati in precedenza. Sulla base dello schema di processo riportato in Figura 55, si nota come i processi aggiuntivi siano quelli di acqua ed elettricità necessari all'injection moulding. La fornitura dell'acqua non determina apporti significativi al risultato globale in quanto, per ogni categoria riportata, quello dell'acqua risulta sempre di diversi ordini di grandezza inferiore rispetto a quelli degli altri processi. Per quanto riguarda la fornitura dell'energia elettrica, l'unico risultato paragonabile e anche maggiore rispetto all'estrazione della materia prima, è quello della riduzione delle risorse minerali e fossili. Anche in questo caso per l'energia elettrica è stato utilizzato il mix energetico Europeo, per cui si potrebbe osservare la variazione dell'impatto globale cambiando lo Stato di produzione della stessa.

Per quanto riguarda le categorie d'impatto principali, rappresentate nei seguenti grafici, si può notare come in tutti i casi il composito in grafene risulti meno impattante rispetto all'attuale normal produzione. Nel caso del climate change l'impatto del componente in PP è quasi doppio, l'ozone depletion del componente in PP mostra un impatto che supera di cinque ordini di grandezza quello del composito, così come si era già riscontrato nell'analisi degli impatti delle materie prime. Infine, anche per le emissioni di particolato risulta esserci una differenza di più del doppio tra i due processi.

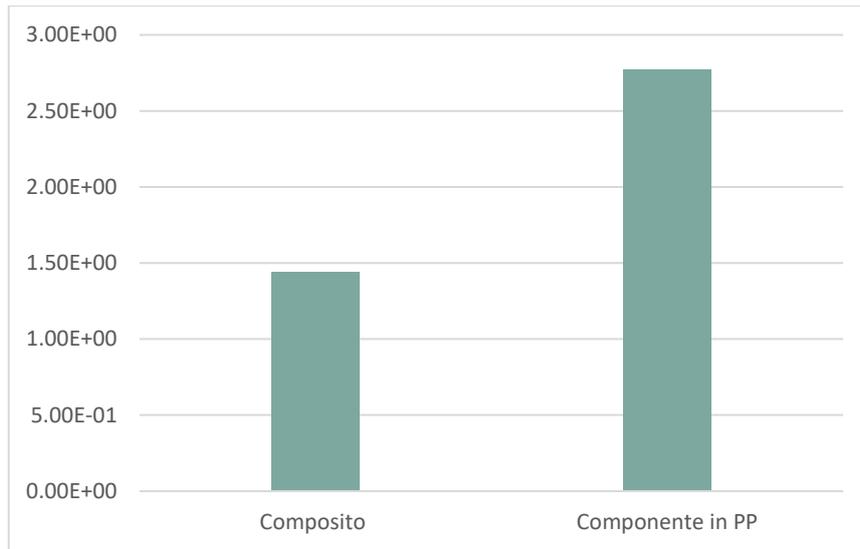


Figura 59: Climate change incl biogenic carbon [kg CO2 eq.]

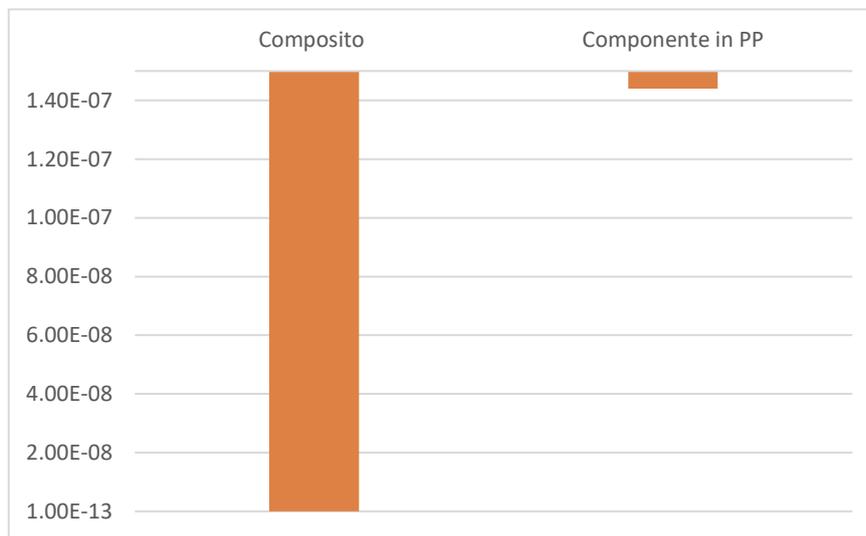


Figura 60: Ozone depletion [kg CFC-11 eq.]

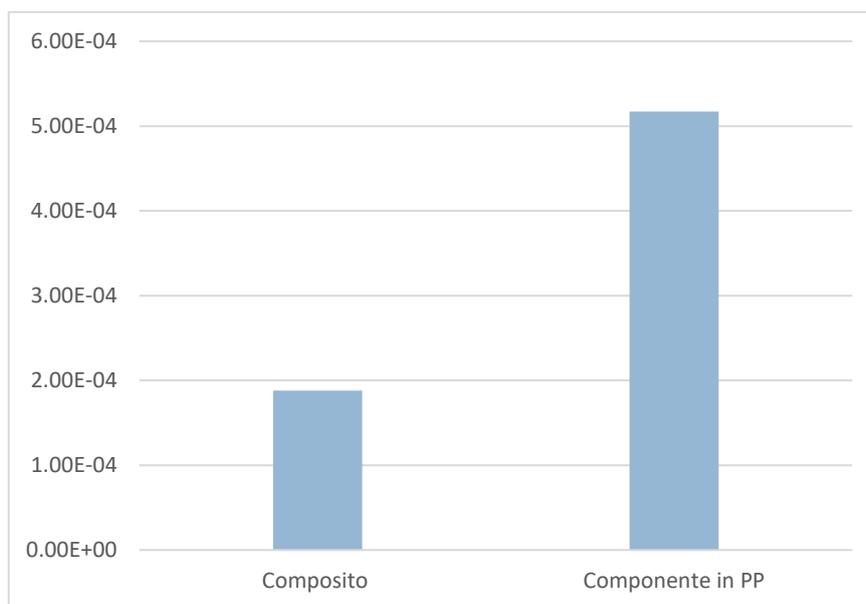


Figura 61: Particulate matter/Respiratory inorganics [kg PM2.5 eq.]

Se già inizialmente confrontando gli impatti delle materie prime riferite a 1 kg di sostanza, risultava in generale più impattante l'utilizzo del polipropilene vergine, nell'analisi globale gli impatti sono ancora minori per certi versi, data la necessità di impiego di soli 10 g di grafene.

Vi sono però alcune categorie nelle quali l'impatto del composito risulta maggiore. I valori infatti della human toxicity del composito risultano maggiori di due ordini di grandezza rispetto a quelli della normal produzione. Il fattore che contribuisce maggiormente a questo risultato dipende nuovamente dal processo di riciclo, in particolare dal trattamento delle acque reflue, così come si era verificato nell'analisi delle materie prime.

L'altro risultato che vede il composito più impattante è quello del consumo di risorse minerali e fossili, che risulta circa doppio di quello del componente in PP. Anche in questo caso, nonostante la quantità di grafene sia minore, l'utilizzo della grafite partecipa sostanzialmente a questo risultato, insieme, anche se in parte minore, al processo di demolizione del veicolo. L'aspetto da tenere presente è che, data l'impossibilità di inserire un processo che modellizzasse la produzione stessa della grafite, questo impatto potrebbe in realtà essere anche più significativo.

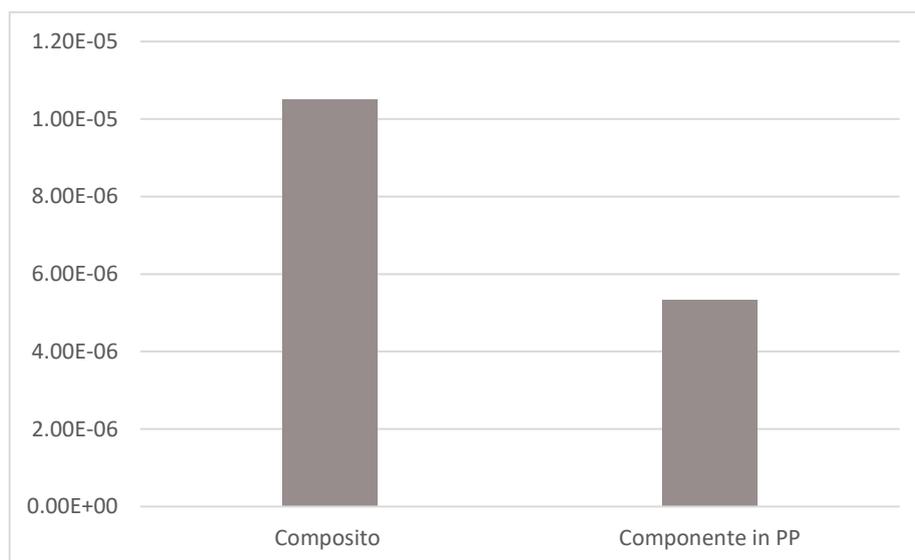


Figura 62: Resource depletion mineral, fossils and renewables [kg Sb eq.]

4) Normalizzazione degli impatti

Come ultimo step per l'analisi dei risultati è stata svolta una normalizzazione degli impatti. La normalizzazione rappresenta una fase opzionale nell'analisi LCA, che però può permettere di esprimere i risultati ottenuti attraverso uno stesso impatto di riferimento. Questo processo avviene tramite i fattori di normalizzazione che esprimono l'impatto totale rispetto a una determinata zona per una certa categoria d'impatto entro un determinato anno di riferimento. Il metodo di normalizzazione usato è quello relativo alla metodologia Environmental Footprint utilizzata anche per calcolare i risultati della valutazione. Il calcolo di questi fattori di normalizzazione si basa sull'insieme

di dati dell'inventario "Life Cycle Indicators for Resources", sviluppato con l'obiettivo di misurare gli impatti ambientali dovuti alla produzione, al consumo e allo smaltimento dei rifiuti all'interno dell'Unione Europea. In particolare i fattori di normalizzazione sono calcolati sulla base delle emissioni in aria, acqua e suolo, insieme all'estrazione di risorse, registrate nell'Unione Europea. Considerando i dati di popolazione dell'Unione Europea nel 2010, sono stati conseguentemente espressi come fattori di normalizzazione per persona. L'impatto di riferimento ("PEF Pilot 1.09, EU-27 (2010), incl biogenic carbon, Person equivalents) che viene quindi utilizzato per confrontare i risultati ottenuti è quello medio di una persona in un anno.

Tabella 27: Impatti normalizzati per le due alternative

<i>Categorie d'impatto</i>	<i>Composito</i>	<i>Componente in PP</i>
Acidification [Mole of H+ eq.]	8.26E-05	2.10E-04
Climate change incl biogenic carbon [kg CO2 eq.]	1.56E-04	3.01E-04
Ecotoxicity freshwater [CTUe]	3.12E-04	3.40E-06
Eutrophication freshwater [kg P eq.]	5.49E-05	6.79E-05
Eutrophication marine [kg N eq.]	8.78E-05	1.08E-04
Eutrophication terrestrial [Mole of N eq.]	4.81E-05	1.09E-04
Human toxicity cancer effects [CTUh]	1.58E-03	1.77E-05
Human toxicity non-cancer effects [CTUh]	8.76E-04	4.00E-06
Ionizing radiation human health [kBq U235 eq.]	5.04E-04	3.34E-04
Land use [kg C deficit eq.]	9.61E-06	5.35E-06
Ozone depletion [kg CFC-11 eq.]	2.42E-10	6.66E-06
Particulate matter/Respiratory inorganics [kg PM2.5 eq.]	4.94E-05	1.36E-04
Photochemical ozone formation human health [kg NMVOC eq.]	6.89E-05	1.71E-04
Resource depletion water [m ³ eq.]	1.16E-03	7.04E-04
Resource depletion mineral, fossils and renewables [kg Sb eq.]	1.04E-04	5.28E-05

Ciò che si può dedurre dall'operazione di normalizzazione sono le categorie alle quali i due processi danno un maggiore contributo. Il composito evidenzia i valori maggiori per gli impatti di tossicità per l'uomo e di riduzione della risorsa idrica. Entrambi sono legati soprattutto al processo di riciclaggio ma nel caso del consumo di acqua gioca un ruolo importante anche il processo di injection moulding e la richiesta di energia ad esso legata. Lo stesso risultato, infatti, si ritrova anche per il processo di produzione del componente in PP. Può essere quindi utile applicare delle variazioni a questo processo per capire come influisce globalmente sugli impatti. Con questa normalizzazione si osserva anche che per molti impatti il contributo dato dal composito è maggiore rispetto a quello dato dal componente in PP per lo stesso impatto. A questo proposito, quindi, risulta utile poter analizzare più approfonditamente il processo complessivo del composito. Il risultato può essere in parte anche dovuto alla maggiore incertezza legata a certe categorie d'impatto. Infatti, per quanto riguarda le categorie d'impatto principali, invece, rimane sempre maggiore il contributo del componente in polipropilene.

5.2.4. Interpretazione dei risultati e valutazione dei miglioramenti

Dall'elaborazione dell'analisi LCA realizzata si può affermare che, globalmente, la soluzione di produrre un componente composito in grafene da plastica riciclata risulta un'ottima alternativa alla normal produzione dal punto di vista ambientale. Dalla valutazione delle categorie ambientali con livello di raccomandazione I, il composito mostra di essere sempre quello con gli impatti più bassi, anche in maniera significativa. Solo per alcuni impatti può comportare un costo ambientale maggiore, ma comunque spesso di entità contenuta. Gli impatti che mostrano questi valori maggiori nel caso del composito, come per esempio ecotossicità dell'acqua o radiazioni ionizzanti, sono da ricondurre quasi esclusivamente al processo di riciclo della plastica e non a quello di produzione del grafene. In particolare, sembrerebbe critico, all'interno di questo processo, il trattamento delle acque reflue. È importante tenere in considerazione che il processo di riciclaggio è stato modellizzato sulla base di ricerche, senza poter recuperare consumi reali legati a questo processo. Inoltre, il processo di trattamento delle acque reflue è stato inserito sulla base di conoscenze personali riguardanti questa tipologia di processi industriali, ritenendo fosse più opportuno analizzare nella maniera più critica possibile dal punto di vista ambientale. Per questo motivo, sicuramente sarebbe opportuno poter arricchire lo studio con dati reali relativi a processi di riciclaggio della plastica, in modo da rendere più fedele questo aspetto della produzione del composito.

Un'altra categoria d'impatto che ha mostrato di essere più critica per quanto riguarda il composito, è quella della riduzione delle risorse minerali e fossili. Come già sottolineato in precedenza, questo risulta essere legato a un punto critico dello studio, ovvero l'inserimento del processo di produzione della grafite. A questo proposito, il database del software ha permesso di riscontrare nella ricerca sulla produzione della grafite, l'esistenza di alcuni processi, che non erano disponibili per il database attualmente in uso. Nei processi trovati è stato possibile consultare per lo meno la struttura del piano che modellava il processo produttivo della grafite stessa. Da questa ricerca è stato possibile dedurre che sostanzialmente, per la sua realizzazione, è necessario fornire l'antracite come materia prima, oltre all'energia elettrica. Per questo si è ritenuto interessante realizzare un approfondimento, ovvero tentare di aggiungere l'antracite come materia prima, affinché risultasse come un flusso di input a quello della grafite. Non è stato ovviamente possibile considerare anche l'apporto di energia elettrica in quanto, non essendo il piano disponibile sul database, la quantità richiesta dal processo non viene specificata. Facendo quindi l'assunzione che tutta la quantità di grafite necessaria alla produzione di grafene corrisponda a quella di antracite estratta, si sono confrontati i risultati.

Tabella 28: Confronto risultati LCA tra produzione del grafene e produzione del grafene con antracite

Categorie d'impatto	Produzione grafene	Produzione grafene con antracite
Acidification [Mole of H+ eq.]	1.16E-03	2.77E-03
Climate change excl biogenic carbon [kg CO2 eq.]	3.63E-01	6.64E-01
Climate change incl biogenic carbon [kg CO2 eq.]	3.64E-01	6.63E-01
Ecotoxicity freshwater [CTUe]	1.23E-02	3.19E-02
Eutrophication freshwater [kg P eq.]	1.40E-06	1.56E-06
Eutrophication marine [kg N eq.]	2.59E-04	7.55E-04
Eutrophication terrestrial [Mole of N eq.]	2.68E-03	8.10E-03
Human toxicity cancer effects [CTUh]	3.65E-10	1.03E-09
Human toxicity non-cancer effects [CTUh]	2.51E-09	7.71E-09
Ionizing radiation human health [kBq U235 eq.]	1.63E-01	1.66E-01
Land use [kg C deficit eq.]	1.79E-01	2.04E-01
Ozone depletion [kg CFC-11 eq.]	1.48E-12	1.53E-12
Particulate matter/Respiratory inorganics [kg PM2.5 eq.]	5.99E-05	1.37E-04
Photochemical ozone formation human health [kg NMVOC eq.]	6.81E-04	2.13E-03
Resource depletion water [m³ eq.]	2.26E-02	2.55E-02
Resource depletion mineral, fossils and renewables [kg Sb eq.]	4.59E-04	1.83E-06

Dall'osservazione dei risultati si può notare come la valutazione degli impatti subisca delle modifiche per quanto riguarda il costo ambientale del grafene come materia prima. L'ordine di grandezza rimane quasi sempre costante, ma tutti gli impatti subiscono un aumento con l'aggiunta del processo di estrazione dell'antracite. L'aspetto significativo, però, è che l'impatto che inizialmente era considerato più critico, ovvero la riduzione di risorse minerali fossili, subisce in realtà una diminuzione con questa modifica. Si tratta inoltre di una riduzione sostanziale in quanto si passa da un valore di 4.59E-4 kgSb eq a 1.83E-6 kgSb eq. Di seguito si riporta invece il confronto complessivo dei due processi, mettendo in luce solo quelle categorie che subiscono una variazione nell'impatto globale del composito.

Tabella 29: Confronto risultati LCA con e senza l'aggiunta del processo antracite

Categorie d'impatto	Composito con antracite	Composito	Componente in PP
Acidification midpoint [Mole of H+ eq.]	3.92E-03	3.91E-03	9.94E-03
Eutrophication marine [kg N eq.]	1.49E-03	1.48E-03	1.82E-03
Eutrophication terrestrial [Mole of N eq.]	8.51E-03	8.46E-03	1.92E-02
Ozone depletion [kg CFC-11 eq.]	5.23E-12	5.22E-12	1.44E-07
Particulate matter/Respiratory inorganics [kg PM2.5 eq.]	1.89E-04	1.88E-04	5.17E-04
Photochemical ozone formation human health [kg NMVOC eq.]	2.20E-03	2.19E-03	5.41E-03
Resource depletion water [m³ eq.]	9.41E-02	9.41E-02	5.73E-02
Resource depletion. Mineral, fossils and renewables [kg Sb eq.]	5.88E-06	1.05E-05	5.33E-06

Dalla valutazione globale della produzione del composito, si osserva invece un risultato differente rispetto a quello presentato in precedenza. La maggior parte degli impatti, infatti, non varia e in questo caso le variazioni sono molto contenute. Da ciò si deduce, quindi, che l'utilizzo del solo flusso di grafite

sia sufficiente per il calcolo degli impatti. Per di più, in termini di riduzione di risorse fossili, l'impatto del composito iniziale è maggiore, come evidenziato anche nel confronto tra le due produzioni di grafene. Per questo motivo, si può concludere che le caratteristiche d'impatto associate al flusso di grafite utilizzato nel software, fossero sufficientemente accurate. Si ritiene comunque più opportuna la possibilità di aggiungere il reale processo di produzione della grafite, per rendere lo studio più affidabile, considerando che, comunque, questa correzione non riesce a tener conto di tutti gli elementi che realmente parteciperebbero al processo.

Infine, per rendere ancora più accurata l'analisi, si ritiene utile una ripetizione dello studio con la variazione del processo di injection moulding. Il processo, infatti, risulta significativo dal punto di vista degli impatti ed è stato anch'esso utilizzato solo sulla base di una ricerca, senza la possibilità di verifica dei dati.

Dei processi analizzati, la produzione del grafene, è quello che si reputa più affidabile, scaturendo da dati reali forniti dall'azienda GrapheneUP®.

Conclusioni

Lo sviluppo di questo studio di tesi è avvenuto intorno al tema della sostenibilità del settore automotive, affrontando uno dei temi più discussi degli ultimi anni, ovvero, lo smaltimento dei rifiuti plastici, che interessa non solo i veicoli a fine vita, ma anche molti degli altri comparti industriali. Posta come priorità quella di migliorare ulteriormente l'attuale livello di riciclabilità dei veicoli, lo studio si è articolato affrontando due valutazioni principali con fini differenti.

Il punto di inizio è stato una valutazione di tipo normativo al fine di comprendere le dinamiche che hanno portato all'introduzione sempre maggiore della plastica a bordo dei veicoli e perché oggi essa rappresenta un problema come rifiuto. Proprio questo ultimo punto ha portato alla necessità di realizzare la prima valutazione, ovvero l'analisi della composizione dei veicoli dal punto di vista dei polimeri. Questa analisi è stata condotta con più obiettivi, in linea con quelli prefissati all'interno del progetto *Reciplast* col quale è avvenuta la collaborazione:

- La comprensione della reale composizione plastica del veicolo, ovvero la collocazione dei polimeri nell'auto, i materiali polimerici presenti e le loro tipologie, seguito da un ulteriore approfondimento autonomo sulla composizione polimerica del car fluff;
- L'individuazione di potenziali componenti plastici riciclabili provenienti da demolizione di end-of-life vehicles, sia sulla base di considerazioni preliminari riguardanti il loro recupero, sia a posteriori di una reale operazione di smontaggio.

Grazie a questa analisi è stato possibile individuare innanzitutto i principali polimeri presenti nei veicoli, tra i quali spicca il polipropilene e, in seguito al calcolo del car fluff teoricamente prodotto da un veicolo, anche i polimeri che contribuiscono maggiormente alla produzione dell'ASR. Anche in questo caso, come diretta conseguenza del primo risultato, si è ottenuto che il polipropilene occupa la percentuale maggiore all'interno del car fluff. Il risultato riguardante i polimeri più abbondanti nel car fluff è stato utilizzato come dato di partenza per la ricerca dei componenti potenzialmente riciclabili, privilegiando proprio quelli realizzati in polipropilene o in altri polimeri trovati in percentuali maggiori nell'ASR. Dalla selezione dei componenti, si è ottenuta una lista di quelli di cui è effettivamente avvenuto lo smontaggio in campo, grazie al quale sono stati poi selezionati quelli realmente proponibili come riciclabili.

Si è giunti quindi al raggiungimento del primo obiettivo, ovvero quello di promuovere e potenziare il riciclo di componenti plastici da veicoli a fine vita, dimostrando, attraverso una semplice valutazione ambientale ed economica, che le operazioni aggiuntive di smontaggio di questi componenti sono sostenibili. Infatti, la rimozione di questi componenti potrebbe favorire un discreto abbassamento del peso di polimeri che necessitano di essere smaltiti in discarica, accompagnato anche da un ritorno economico dovuto alla vendita della plastica come fonte di materia prima secondaria.

La seconda parte dello studio di tesi si è invece concentrata su un secondo tema, sempre avente come filo conduttore il miglioramento della sostenibilità del settore automobilistico. Avendo come punto di partenza i potenziali componenti plastici riciclabili, l'analisi si è spostata su una iniziale valutazione degli attuali metodi di riciclo di questa plastica a fine vita e delle relative problematiche. In particolare, ci si è soffermati su un'altra categoria di materiali a bordo dei veicoli, ovvero i materiali polimerici compositi, una tipologia caratterizzata da problemi di smaltimento ancora maggiori a causa della loro eterogeneità. Questa problematica è il motivo che ha portato alla necessità di proporre un possibile metodo innovativo per il riciclo di questi componenti, che coincide con il secondo obiettivo dello studio. Questo metodo si basa sull'idea di sfruttare le proprietà di un nuovo materiale per conferire ai componenti plastici riciclati le stesse proprietà dei loro precursori utilizzati sui veicoli. Il materiale che potrebbe permettere di raggiungere questo scopo è il grafene.

È stata quindi realizzata, in una fase preliminare, una ricerca riguardante studi in cui veniva proposta e analizzata la produzione di materiali compositi in grafene a matrice polimerica. Questa ricerca, realizzata contemporaneamente alla selezione delle componenti riciclabili, ha permesso di anche di individuare i polimeri che, una volta riciclati, si prestano meglio al riciclo con grafene. In questa categoria sono stati quindi inseriti soprattutto i polimeri termoplastici, grazie alla loro natura più incline al riciclo. In particolare, visti i risultati dell'analisi sui polimeri del fluff, si è ritenuto opportuno concentrarsi, anche in questo caso, su quei polimeri che devono essere smaltiti in quantità maggiori. Per questo motivo, tra i componenti riciclabili per eccellenza, sono stati individuati i paraurti e i serbatoi, realizzati rispettivamente in PP e HDPE. Grazie alla collaborazione con l'azienda GrapheneUP®, è stato possibile avviare questa proposta di riciclo con grafene.

L'ultima parte dello studio di tesi è stata sviluppata con l'obiettivo di fornire dei risultati che potessero essere di supporto a questo metodo innovativo, dimostrando la sua realizzabilità. È stata quindi effettuata un'analisi LCA che valutasse i possibili impatti ambientali provenienti dall'adozione di questo processo di riciclo e che dimostrasse la sua superiore sostenibilità rispetto al comune impiego di un nuovo componente in plastica. I risultati dell'analisi LCA hanno effettivamente mostrato i minori costi ambientali derivanti dall'utilizzo di questo processo, sia evitando la necessità di produrre nuovo polipropilene, sia grazie alla possibilità di utilizzare una piccola quantità di grafene a fronte di un significativo guadagno.

L'analisi LCA realizzata richiede sicuramente delle migliorie, soprattutto per quanto riguarda la sua estensione. Ha infatti riguardato solo la parte iniziale del ciclo vita produttivo seguendo un approccio "cradle to gate", incentrato quindi sulla fase di produzione delle materie prime e realizzazione del componente stesso. Le fasi d'uso e di smaltimento del componente non sono state approfondite per mancanza di dati e per necessità di ricorrere in modo eccessivo a supposizioni, rendendo la valutazione finale meno solida. Nonostante questo, è possibile fare delle riflessioni a riguardo:

- La fase d'uso ipotizzata è quella di impiego del componente a bordo veicolo, con lo scopo di sostituire l'iniziale componente a fine vita. Tra le due soluzioni indagate, ovvero il composito in grafene e il componente in polipropilene normalmente prodotto, si suppone non vi sia alcuna differenza di peso. Questo perché il materiale impiegato è lo stesso, trattandosi di polipropilene riciclato o di polipropilene vergine e considerando che il grafene necessario ha un peso minimo di pochi grammi. Per questo gli impatti derivanti dalla fase d'uso, ovvero le emissioni provocate dall'utilizzo del veicolo con a bordo il componente, si annullano vicendevolmente per le due soluzioni, essendo gli stessi.
- La fase di fine vita e smaltimento delle due alternative può invece comportare differenze. Mentre, infatti, il componente in PP verrebbe smaltito in discarica secondo le attuali disposizioni, il composito in grafene può essere nuovamente riciclato. Il fatto di essere un materiale composito non determina un problema nel processo di riciclo in quanto il grafene ha una dimensione molto piccola che non viene intaccata dalle operazioni meccaniche del riciclaggio. Allo stesso tempo, non perde nemmeno le sue proprietà come invece accade per altri materiali compositi.

Da queste valutazioni si deduce che il riciclo della plastica con grafene può offrire grandi possibilità al settore automotive. Adottando questa soluzione si potrebbe ottenere un componente plastico performante che permette di ridurre l'utilizzo di plastica vergine a bordo veicolo e che a fine vita non rappresenta un rifiuto, bensì una risorsa che semplifica, allo stesso tempo, anche il problema dell'impiego di materiali compositi. Inoltre, sulla base delle ricerche realizzate, il grafene può trovare impiego in moltissime matrici polimeriche per cui potrebbe essere proposto per il riciclo di altri componenti. Un esempio potrebbero essere le coppe ruote, facilmente smontabili e realizzate in poliammide, un altro polimero abbondante nei veicoli che offrirebbe notevoli vantaggi se riciclato. Questa soluzione, oltre ad offrire un'applicazione innovativa del grafene, può rappresentare un'importante opportunità nella riduzione degli impatti provocati dallo smaltimento dei veicoli a fine vita, contribuendo alla creazione di un'economia circolare closed-loop all'interno del settore automotive.

Bibliografia

- [1] ACEA, “ACEA Report Vehicles in use Europe 2018,” *European Automobile Manufacturers Association*, pp. 1–19, 2018.
- [2] A. S. E. Statistiche, “L’industria automotive mondiale nel 2014 e trend nel 2015,” 2015.
- [3] J. Menczel, “Air Pollution Sources,” *Encyclopedia of Environmental Science and Engineering, Fifth Edition, Volumes One and Two*, pp. 70–112, 2006.
- [4] Commissione Europea, “Regolamento (Ue) 2019/631,” *Gazzetta ufficiale dell’Unione europea*, 2019.
- [5] Commissione Europea, “Direttiva (UE) 2019/1161 del Parlamento Europeo del 20 giugno 2019,” vol. 2004, no. 4, pp. 2003–2005, 2004.
- [6] E. Ghassemieh, “Materials in Automotive Application, State of the Art and Prospects,” *New Trends and Developments in Automotive Industry*, no. January 2011, 2011, doi: 10.5772/13286.
- [7] S. Kollamthodi, D. Kay, I. Skinner, C. Dun, and S. Hausberger, “The potential for mass reduction of passenger cars and light commercial vehicles in relation to future CO2 regulatory requirements: Report for the European Commission-DG Climate Action,” no. 3, 2015.
- [8] APME, “Plastics: a material of choice for the automotive industry,” 1999.
- [9] Eurostat 2020, “End-of-life vehicles - reuse, recycling and recovery, totals.” [Online]. Available: https://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=env_waselvt&lang=en.
- [10] R. Cossu *et al.*, “Italian experience on automotive shredder residue: characterization and management,” pp. 1–22, 2012.
- [11] ISPRA, *Rapporto Rifiuti Speciali 2019*, vol. 53, no. 9. 2019.
- [12] E. Gazzetta, “Direttiva 2000/53/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 18 settembre 2000 relativa ai veicoli fuori uso,” vol. 5, pp. 34–42, 2000.
- [13] PlasticsEurope, “Plastics – the Facts,” *Plastics – the Facts 2018*, p. 38, 2018.
- [14] Commissione Europea, “Strategia europea per la plastica nell’economia circolare,” 2018.
- [15] D. Regionale, C. Del, S. Regionale, D. Regionale, and C. Sociale, *Progetto Reciplast: appRoccio all’Economia Circolare per il riciclo di imballi e componenti auto fine vita in PLastica*. 2020.
- [16] M. Wilhelm, “Materials used in automobile manufacture - current state and perspectives,” *Journal De Physique*, vol. 3, no. 7 pt 1, pp. 31–40, 1993, doi: 10.1051/jp4:1993703.
- [17] M. Kutz, *Applied Plastics Engineering Handbook: Processing, Materials and Applications*. 2016.

- [18] E. P. C. (EuPC), “Automotive & Transport.” [Online]. Available: <http://www.eupc.org/>.
- [19] C. A. Ambrose, “Post-consumer automotive waste arising, disposal and legislation.,” 2000.
- [20] C. Delgado, L. Barruetabeña, and O. Salas, *Assessment of the Environmental Advantages and Drawbacks of Existing and Emerging Polymers Recovery Processes*, no. January. 2007.
- [21] Ministero dell’Ambiente, “Decreto Legislativo 5 febbraio 1997 n. 22,” pp. 1–62, 2005.
- [22] Commissione Europea, “Decisione della Commissione Europea 2000/532/CE,” pp. 1–33, 2002.
- [23] Legislative Decree by Italian Parliament - 24 June 2003 n. 269, “Attuazione della direttiva 2000/53/CE relativa ai veicoli fuori uso,” vol. 209, no. 1, 2003.
- [24] Ministero dell’Interno, “Decreto n. 460 del 22 ottobre 1999.” .
- [25] Ministero dell’Ambiente, “Decreto Ministeriale 16 gennaio 1995.” .
- [26] “Institute of Scrap Recycling Industries, Inc.” .
- [27] E. M. Eddy Current Non-ferrous Metal Separators, “Eddy Current,” 2001. .
- [28] Eleonora Cerva, “Caratterizzazione e analisi delle possibilità di destinazione finale del car fluff,” 2018.
- [29] GHK and Bio Intelligence Service, “A Study to Examine the Costs and Benefits of the ELV Directive - Final Report,” no. May 2006, p. 190, 2006.
- [30] M. States, “Recycling – secondary material price indicator Main statistical findings,” no. March 2014, pp. 1–10, 2015.
- [31] EU, “Regulation and Innovation in the Area of End-of-Life Vehicles,” vol. EUR 19598, no. March, p. 1, 2000.
- [32] R. D. Adams *et al.*, “Recycling of reinforced plastics,” *Applied Composite Materials*, vol. 21, no. 1, pp. 263–284, 2014, doi: 10.1007/s10443-013-9380-1.
- [33] B. Y. J. S. Mayes, P. Rebecca, and N. E. W. Y. State, “Recycling of fibre-reinforced plastics,” pp. 1–5, 2020.
- [34] Graphenea, “Reduced Graphene Oxide - What is it? How is it created?” .
- [35] Y. Xu, H. Cao, Y. Xue, B. Li, and W. Cai, “Liquid-phase exfoliation of graphene: An overview on exfoliation media, techniques, and challenges,” *Nanomaterials*, vol. 8, no. 11, 2018, doi: 10.3390/nano8110942.
- [36] Graphenea, “CVD Graphene - Creating graphene via Chemical Vapour Deposition.” .

- [37] J. Liu *et al.*, “Improved synthesis of graphene flakes from the multiple electrochemical exfoliation of graphite rod,” *Nano Energy*, vol. 2, no. 3, pp. 377–386, 2013, doi: 10.1016/j.nanoen.2012.11.003.
- [38] H. Lee, M. A. Bratescu, T. Ueno, and N. Saito, “Solution plasma exfoliation of graphene flakes from graphite electrodes,” *RSC Advances*, vol. 4, no. 93, pp. 51758–51765, 2014, doi: 10.1039/c4ra03253e.
- [39] B. Martorana, A. Elmarakbi, A. Veca, D. Fondacaro, and V. G. Lambertini, “Graphene-based Materials: Opportunities for Multifunctional Lightweight Structures in Automotive Sector,” 2015.
- [40] K. Hu, D. D. Kulkarni, I. Choi, and V. v. Tsukruk, “Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications,” *Progress in Polymer Science*, vol. 39, no. 11, pp. 1934–1972, 2014, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2014.03.001.
- [41] T. Ramanathan *et al.*, “Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites,” *Nature Nanotechnology*, vol. 3, no. 6, pp. 327–331, 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.96.
- [42] H. Kim *et al.*, “Graphene/polyethylene nanocomposites: Effect of polyethylene functionalization and blending methods,” *Polymer*, vol. 52, no. 8, pp. 1837–1846, 2011, doi: 10.1016/j.polymer.2011.02.017.
- [43] M. el Achaby and A. Qaiss, “Processing and properties of polyethylene reinforced by graphene nanosheets and carbon nanotubes,” *Materials and Design*, vol. 44, pp. 81–89, 2013, doi: 10.1016/j.matdes.2012.07.065.
- [44] A. Kausar, “Polyamide 1010/Polythioamide Blend Reinforced with Graphene Nanoplatelet for Automotive Part Application,” *Advances in Materials Science*, vol. 17, no. 3, pp. 24–36, 2017, doi: 10.1515/adms-2017-0013.
- [45] S. Mishra, “Effect of Graphitic Nanomaterials on Thermal, Mechanical and Morphological Properties of Polypropylene Nanocomposites,” *Research & Development in Material Science*, vol. 11, no. 4, 2019, doi: 10.31031/rdms.2019.11.000766.
- [46] The international Standards Organization, “Environmental management — Life cycle assessment - Principles and framework,” vol. 2006, 2014.
- [47] The International Standards Organisation, “Environmental management — Life cycle assessment - Requirements and guidelines,” *The International Journal of Life Cycle Assessment*, vol. 2006, no. 7, pp. 652–668, 2006, doi: 10.1007/s11367-011-0297-3.

Ringraziamenti

Ringrazio la mia relatrice Mariachiara Zanetti per avermi dato la possibilità di sviluppare questa tesi, con la quale ho potuto affrontare ed approfondire diversi temi coniugandoli insieme. Ringrazio anche tutti i miei correlatori, ciascuno dei quali mi ha dato un importante contributo alla realizzazione di questo studio.

Ringrazio soprattutto i miei genitori perché mi hanno sempre supportato durante questi anni al Politecnico dandomi la possibilità di intraprendere questa esperienza e soprattutto sostenendomi nei momenti di difficoltà.

Ringrazio il bellissimo gruppo di amici che ho trovato a Torino che, nonostante abbia cambiato più volte il suo nome, non ha mai cambiato la capacità di farmi sentire a casa.

Un ringraziamento speciale va alle mie amiche dell'Escherichia perché nonostante la distanza e i tanti cambiamenti di questi anni, rappresentano la costante di questo percorso, dandomi la certezza di avere sempre un porto sicuro senza la paura di non ritrovare "tutto com'è sempre stato". Ringrazio anche quel gruppo di persone speciali senza il quale non sarei riuscita ad affrontare allo stesso modo questi mesi di tesi, insieme alla mia omonima che è riuscita ad alleggerirmi queste ultime settimane di quarantena, e non solo.

Infine, ringrazio la persona che più di tutti è stata presente nei momenti di preoccupazione, che è riuscita a cambiare me e questi ultimi anni di vita a Torino, ma anche quella in altri luoghi.