

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

**Riciclo meccanico di rifiuti in PP
per l'additive manufacturing**



Relatore

Prof. Alberto Frache

Relatore esterno

Dott. Riccardo Tuffi

Candidato
Andrea Spirio

Dicembre 2021

Indice

1. Introduzione	1
1.1 Scopo e descrizione della ricerca	1
1.2 Panoramica sul riciclo dei rifiuti	1
1.3 Contesto internazionale sulle materie plastiche	2
1.4 Rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE)	3
1.5 Marine litter: Problematiche relative alle reti da mitilicoltura	6
1.6 Overview sul polipropilene	8
2. Stato dell'arte	11
2.1 Tipologie di riciclo dei materiali polimerici	11
2.2 Additive manufacturing e tecnica FDM	15
3. Materiali e metodi	21
3.1 Materiali	21
3.2 Caratterizzazione dei materiali	24
3.2.1 Analisi merceologica	24
3.2.2 Analisi FTIR-ATR	24
3.2.3 Analisi termica TG/DSC e analisi immediata	25
3.2.4 Determinazione potere calorifico e concentrazione alogenuri	26
3.2.5 Analisi elementare	27
3.2.6 Determinazione MFI	28
3.2.7 Prove di trazione	28
3.2.8 Prove al microscopio	29
3.3 Procedimenti eseguiti per il riciclo meccanico	29
3.3.1 Preparazione campioni	29
3.3.2 Estrusione	31
3.3.3 Stampa 3D	33
4. Risultati e discussione	39
4.1 PP CENTAUR	39
4.1.1 Analisi FTIR-ATR	39
4.1.2 Analisi termica TG/DSC	40
4.1.3 Stampa 3D	41

4.2 PP PLENE T15	42
4.2.1 Analisi FTIR-ATR	42
4.2.2 Analisi termica TG/DSC e analisi immediata	43
4.2.3 Stampa 3D	45
4.3 PP INEOS 500-GA20	46
4.3.1 Analisi FTIR-ATR	46
4.3.2 Analisi termica TG/DSC	47
4.3.3 Estrusione	48
4.3.4 Stampa 3D	52
4.3.5 Considerazioni finali	52
4.4 PP RAEE	53
4.4.1 Analisi FTIR-ATR	53
4.4.2 Preparazione campioni per il riciclo meccanico	54
4.4.3 Analisi merceologica	55
4.4.4 Analisi termica TG/DSC e analisi immediata	56
4.4.5 Determinazione potere calorifico e concentrazione alogenuri	58
4.4.6 Analisi elementare	59
4.4.7 Determinazione MFI	60
4.4.8 Estrusione	61
4.4.9 Prove al microscopio	67
4.4.10 Stampa 3D	68
4.4.11 Prove di trazione	73
4.4.12 Considerazioni finali	74
4.5 PP NET	75
4.5.1 Analisi merceologica	75
4.5.2 Analisi FTIR-ATR	77
4.5.3 Analisi termica TG/DSC e analisi immediata	78
4.5.4 Analisi elementare	82
4.5.5 Trattamenti di pulizia	82
4.5.6 Determinazione MFI e trattamenti di comminuzione	86
4.5.7 Considerazioni finali	88
5. Conclusioni	89
Riferimenti bibliografici e silografici	91

Ringraziamenti

Desidero ringraziare il Prof. Alberto Frache per avermi permesso di svolgere questo interessante lavoro di tesi presso il Centro di Ricerca ENEA Casaccia. Ringrazio soprattutto il Dott. Riccardo Tuffi e l'Ing. Letizia Tuccinardi per avermi concesso dei preziosi consigli e una grande pazienza all'interno di una bellissima esperienza lavorativa. Ringrazio inoltre l'Ing. Lorenzo Cafiero, l'Ing. Roberto Terzi e il Sig. Stefano Pucciarmati per aver contribuito alla riuscita del lavoro. Voglio anche ringraziare tutti i dipendenti che lavorano presso il Laboratorio Tecnologie per il Riutilizzo, il Riciclo, il Recupero e la valorizzazione di Rifiuti e Materiali, grazie ai quali ho vissuto questi mesi con gioia e affetto. Grazie ai colleghi di università e agli amici per tutti i successi e gli insuccessi condivisi. Grazie a Francesca per avermi sempre supportato e sopportato con amore e determinazione. Grazie ai miei genitori e a mia sorella per non avermi fatto mai mancare l'appoggio per raggiungere questo obiettivo, sostenendo a pieno le mie scelte ed essendo sempre presenti nei traguardi fondamentali della mia vita.

1. Introduzione

1.1 Scopo e descrizione della ricerca

Il presente lavoro di tesi si pone come contributo di ricerca nell'ambito dell'economia circolare e si inserisce all'interno di due progetti di ricerca: "Network of small "in situ" Waste Prevention and management initiatives (NETWAP)" del programma INTERREG Italia-Croazia e "Progetto Zero Plastica" (Fondi 5x1000 2019 Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca).

L'obiettivo dell'intero lavoro è il riciclo meccanico di rifiuti in polipropilene (PP) quali, reti per mitilicoltura e rifiuti da apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE), al fine di produrre filamenti per la stampa 3D.

I rifiuti sono stati caratterizzati chimico-fisicamente e successivamente preparati per il processo di macinazione propedeutico all'estrusione a filo. In particolare, per le reti da acquacoltura sono stati valutati diversi processi chimico-fisici di lavaggio necessari alla preparazione del campione.

1.2 Panoramica sul riciclo dei rifiuti

In Italia, la gestione dei rifiuti è stata fortemente influenzata dalla chiusura delle attività economiche a seguito delle restrizioni imposte per la diffusione del Covid-19. Le quantità raccolte nel primo semestre 2020 hanno subito delle diminuzioni importanti nelle filiere collegate alle attività industriali e commerciali. Una risalita significativa delle raccolte differenziate è avvenuta nel periodo giugno-agosto 2020, in particolare si sono registrate crescite maggiori del 20% per i RAEE e la carta. Le Utility e le imprese che svolgono la raccolta dei rifiuti urbani hanno rilevato delle evidenti differenze territoriali: maggiori riduzioni si sono registrate nelle filiere di Comuni la cui economia è strettamente legata al turismo [1].

Per uscire dalla situazione di crisi, gli operatori della gestione e riciclo dei rifiuti hanno introdotto varie soluzioni. Per compensare la minore quantità di rifiuti gestiti, le imprese stanno cercando di minimizzare i costi diretti e di selezionare clienti su nuovi mercati attraverso una politica commerciale di partnership e supporto logistico. Inoltre, un punto cruciale per il riciclo e l'economia circolare riguarda l'accelerazione dei processi autorizzativi che permettano di colmare le carenze di dotazione impiantistica in alcune zone del Paese, al centro e al Sud Italia. In particolare, l'emergenza ha evidenziato la necessità di nuove tecnologie per alcune tipologie di rifiuti, quali plastiche miste e RAEE [1].

Nel settembre 2020, sono stati pubblicati sulla Gazzetta ufficiale della Repubblica italiana dei provvedimenti relativi alle ultime direttive Ue nel campo dei rifiuti, discariche, imballaggi, veicoli fuori uso, pile e RAEE, proponendo una serie di direttive per il riutilizzo, il riciclaggio, il recupero energetico e lo smaltimento. In recepimento delle direttive 2018/851/Ue [2] sui rifiuti, il Dlgs 3 settembre 2020, n.116 [3], prevede un rinnovo della Parte IV del Dlgs 152/2006 [4] che disciplina la gestione dei rifiuti e la bonifica dei siti inquinati anche in attuazione delle direttive comunitarie sui rifiuti.

Le novità proposte dall'UE sono l'ampliamento e il rafforzamento della responsabilità estesa del produttore (EPR), secondo cui i produttori devono farsi carico dei costi derivanti dall'intero ciclo di vita del prodotto [1]. La direttiva 851/2018 evidenzia che la parte pubblica non ricopre un ruolo attivo nella gestione, piuttosto si limita a una funzione di controllo. I produttori devono garantire la continuità dei servizi di gestione dei rifiuti sull'intero anno senza limitare gli stessi in termini di zona geografica, prodotti e materiali contemplati ai luoghi in cui la raccolta e il trattamento dei rifiuti sono più redditizi [2]. Con la redazione della Direttiva 904/2019 gli stati membri hanno voluto estendere il regime EPR anche per prodotti in plastica monouso, della pesca e dei tessili [5].

1.3 Contesto internazionale sulle materie plastiche

Nel 2019 la produzione della plastica è stata di 368 Mt, con un incremento del 2.5% rispetto al 2018 (359 Mt). In Europa la produzione è stata del 57.9 Mt, con una riduzione del 6.3% rispetto all'anno precedente (figura 1.1). La Cina con il 31% è il maggior produttore mondiale di plastica [6].

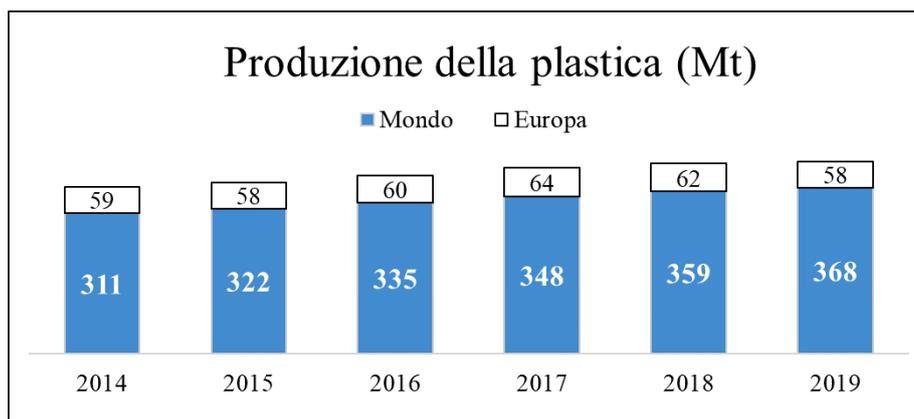


Figura 1.1 – Produzione europea e mondiale della plastica (Mt) – 2014-2019 [6].

In Europa, il packaging risulta essere il campo di applicazione principale con il 39.6% della plastica trasformata, principalmente costituita da PP, PE-HD, PE-LD, PE-LLD e PET. La filiera degli imballaggi in plastica nel 2019 ha avuto un incremento del 4.8% delle quantità avviate al riciclo, con un aumento dell'1.7% del tasso di avvio al riciclo rispetto all'immesso al consumo (46% nel 2019). Per quanto riguarda il quantitativo avviato al riciclo, nel 2019 è aumentato del 7.7% rispetto al 2018 [1][6].

Il PP rappresenta il polimero più diffuso con 55.1 milioni di tonnellate prodotte nel mondo, ma purtroppo attualmente si stima che soltanto l'1-3% del PP prodotto venga riciclato correttamente. In Italia nel 2019, sono state 313.000 le tonnellate di PP rigenerato, con un marginale incremento rispetto ai volumi trasformati nel corso del 2018 [7]. Questo deriva soprattutto dalla brevità della vita utile degli oggetti in polipropilene, in particolare packaging alimentare che costituisce la frazione più ampia dei rifiuti in plastica che vengono conferiti in discarica. Uno spreco di energie e risorse che potrebbe essere minimizzato salvaguardando anche l'ambiente dal rilascio di microplastiche e di sostanze tossiche eventualmente presenti nei materiali in plastica [8].

1.4 Rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE)

La direttiva 2018/849/UE, recepita con il decreto legislativo 3 settembre 2020 n.118, definisce le apparecchiature elettriche ed elettroniche (AEE) che generano, trasferiscono e misurano correnti elettriche e campi magnetici servendosi di una tensione non superiore a 1000 volt per la corrente alternata e a 1500 volt per la corrente continua [9]. Secondo la definizione del decreto legislativo 3 aprile 2006 n.52, a fine vita tali apparecchiature vanno a costituire un rifiuto e prendono il nome di RAEE (rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche). La direttiva 2002/96/CE [10] classifica i RAEE all'interno di dieci categorie:

1. Grandi elettrodomestici;
2. Piccoli elettrodomestici;
3. Apparecchiature informatiche e per telecomunicazioni;
4. Apparecchiature di consumo e pannelli fotovoltaici;
5. Apparecchiature di illuminazione;
6. Strumenti elettrici ed elettronici (ad eccezione degli utensili industriali);
7. Giocattoli e apparecchiature per il tempo libero e lo sport;
8. Dispositivi medici (ad eccezione di tutti i prodotti impiantati ed infettati);
9. Strumenti di monitoraggio e di controllo;
10. Distributori automatici.

Il Decreto del 25 settembre 2007, n.185 [11] definisce le modalità di raccolta e di funzionamento del registro nazionale dei soggetti obbligati al finanziamento dei sistemi di gestione dei RAEE. Il Centro di Coordinamento RAEE (CdC RAEE), organo che gestisce i rifiuti da apparecchiature elettriche ed elettroniche in Italia, regola anche la suddivisione in cinque raggruppamenti al fine di garantire la razionalizzazione del ritiro nei centri di raccolta (figura 1.2) [12].



Figura 1.2 – Raggruppamenti in cui vengono suddivisi i RAEE.

Ogni raggruppamento riunisce tipologie di apparecchiature omogenee:

- Raggruppamento 1 - Freddo e clima (frigoriferi, condizionatori, congelatori);
- Raggruppamento 2 - Grandi bianchi (lavatrici, lavastoviglie, forni);
- Raggruppamento 3 - Apparecchi con schermi (TV e monitor);
- Raggruppamento 4 - Elettronica di consumo (piccoli elettrodomestici, apparecchi di illuminazione privati delle sorgenti luminose);
- Raggruppamento 5 - Sorgenti luminose.

La raccolta dei RAEE domestici

La figura 1.3 mostra la ripartizione percentuale dei RAEE raccolti nel 2020 per ogni raggruppamento. R2 (grandi bianchi) e R1 (freddo e clima) risultano essere quelli con le maggiori quantità raccolte, seguiti da R4 (elettronica di consumo) e R3 (apparecchi con schermi), mentre l'incidenza degli R5 (sorgenti luminose) raccolti è poco significativa, principalmente per il basso peso relativo dei rifiuti che costituiscono questo raggruppamento [12].

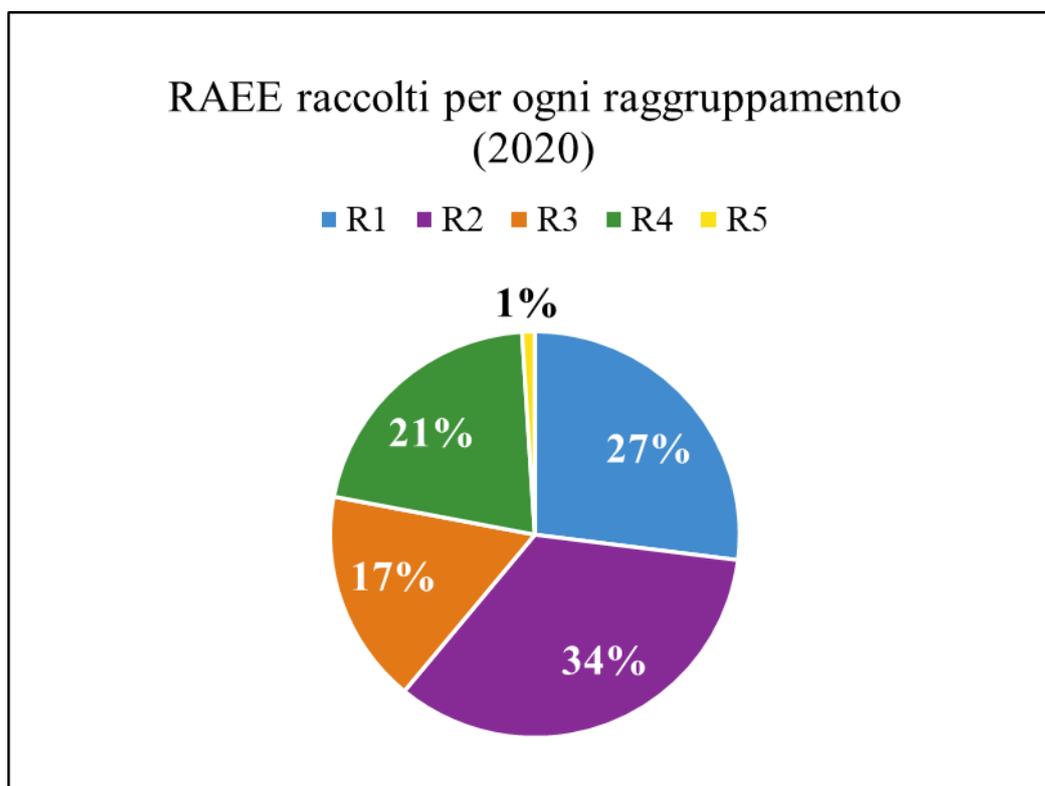


Figura 1.3 – Ripartizione percentuale dei RAEE raccolti nel 2020 per ogni raggruppamento [12].

La tabella 1.1, relativa alla raccolta differenziata dei RAEE domestici in Italia nel periodo 2015/2020, mostra come R2 con volumi raccolti superiori alle 125 kt si attesti come il raggruppamento con la crescita maggiore rispetto al 2019 con una variazione pari al 9%. Al secondo posto si attesta R4 con 78 kt ed un +8% rispetto all'anno precedente. Seguono R5 (2.6 kt, +6%), R1 (97 kt, +4%) e R3 (62 kt, +4%) [1][12].

Tabella 1.1 – Raccolta differenziata dei RAEE domestici in Italia per ogni raggruppamento nel periodo 2015/2020 [1][12].

RAEE	2015 [t]	2016 [t]	2017 [t]	2018 [t]	2019 [t]	2020 [t]	Variazione 2020/19 [%]
R1	70 415	76 159	80 448	84 125	93 432	96 945	4
R2	68 768	90 148	96 773	101 756	115 109	125 623	9
R3	65 182	64 183	61 773	59 784	59 853	62 272	4
R4	43 439	50 882	55 481	62 986	72 609	78 442	8
R5	1 450	1 702	1 799	1 961	2 066	2 635	6
Totale	249 254	283 074	296 274	310 612	343 069	363 653	6

Rispetto al periodo 2018/2019 con crescita pari al +10%, il periodo 2019/2020 mostra un decremento con un risultato complessivo del +6%. Questa diminuzione percentuale dei volumi totali raccolti attesta le difficoltà derivate dalla situazione emergenziale determinata dalla diffusione del Covid-19. Il risultato è comunque positivo e rappresenta gli effetti dello sforzo congiunto dei soggetti della filiera e della costante attività di sensibilizzazione volta a diffondere la raccolta dei RAEE. Una cultura del riciclo che anche lo scorso anno ha potuto beneficiare della campagna di comunicazione gestita dal Centro di Coordinamento e finanziata attraverso i fondi messi a disposizione dai produttori di elettrodomestici, ai sensi degli Accordi di Programma in essere.

Infine, è interessante analizzare il rapporto percentuale fra RAEE raccolti e AEE immesse sul mercato per i cinque raggruppamenti nell'anno 2020 (tabella 1.2). I rapporti presentati sono molto diversificati per i vari raggruppamenti, ma è importante ricordare che le percentuali esposte sono da considerarsi come indicative, poiché a determinare il rapporto tra RAEE raccolti e AEE vendute intervengono numerose variabili, quali la vita media dell'apparecchiatura, il tasso di sostituzione (alcune apparecchiature vengono acquistate non in sostituzione di quelle vecchie) e la differenza di peso tra apparecchiature nuove e vecchie [1][12].

Tabella 1.2 – RAEE raccolti nel 2020 rispetto all’impresso al consumo suddivisi per i cinque raggruppamenti [1][12].

RAEE	AEE immesse [kt]	RAEE raccolti [kt]	Raccolto rispetto all’impresso [%]
R1	226	97	43
R2	267	126	47
R3	49	62	127
R4	423	78	18
R5	10	3	29
Totale	975	364	37

1.5 Marine litter: Problematiche relative alle reti da mitilicoltura

La gestione a fine vita delle reti utilizzate per la mitilicoltura, cioè per l’allevamento di mitili quali cozze e telline, rappresenta uno dei maggiori problemi che si trovano ad affrontare gli acquacoltori. Le reti, dette anche *calze* o *reste*, vengono generalmente prodotte in polipropilene e si contraddistinguono sia per la dimensione della maglia e del diametro, sia per la resistenza a trazione. Queste differenze permettono l’utilizzo delle calze nelle varie fasi di allevamento dei mitili e nei vari siti in cui possono essere utilizzate: ambienti più riparati e poco soggetti alle mareggiate possono utilizzare reti più “leggere” e meno resistenti, mentre sono necessari spessori maggiori in mare aperto dove occorre sopportare le sollecitazioni del moto ondoso.

Il rifiuto costituito da tratti di rete in polipropilene, dalla componente organica (filamento di bisso, alghe e residui conchigliari) e dalla componente inorganica calcarea, viene generato nel corso delle varie fasi di lavorazione e nel caso di una dispersione in mare, accidentale o intenzionale, e va a costituire un rifiuto marino, anche detto *marine litter*. Con il termine *marine litter* si definisce qualsiasi materiale solido prodotto dall’uomo che persiste dopo l’abbandono in ambiente marino (figura 1.4). Questa tipologia di rifiuto può essere classificata in base all’attività che lo ha generato, sia che essa derivi da attività umane sulla terra, sia da operazione di navigazione e pesca in mare. Inoltre, un’altra diversificazione riguarda la taglia dei detriti marini che possono essere distinti in: *macrolitter* (o macrorifiuti) visibili con una dimensione superiore ai 5 mm, e *microlitter* (o microrifiuti) difficilmente visibili o addirittura invisibili con una dimensione inferiore ai 5 mm [13].

A causa dell’integrità meccanica e della sua resistenza alla degradazione in mare, la plastica determina la componente principale del volume di *marine litter* prodotto, rappresentando il 60-80% di tutti i rifiuti presenti nei mari europei. Inoltre, il materiale in plastica generalmente genera microplastiche, spesso accidentalmente ingerite dagli organismi marini, a causa della frammentazione effettuata dall’azione fisica operata dai movimenti del mare (onde, correnti e maree) e dall’abrasione conseguente al contatto col fondale e la battaglia [13].



Figura 1.4 – Tempi presumibili di degradazione dei vari rifiuti marini [14].

I mitilicoltori hanno acquisito negli anni una maggiore consapevolezza delle problematiche ambientali, infatti, sono sempre più diffuse modalità di gestione che minimizzano il rischio di dispersione in ambiente marino dei residui di lavorazione, quali sono anche le reti in polipropilene. Le calze da allevamento dopo essere state raccolte e mantenute a bordo vengono conferite alle aziende che si occupano dello smaltimento. Quest'ultimo può avvenire in varie forme: con il conferimento in discarica, con conferimento a impianti di termovalorizzazione, con l'avvio verso strutture per il trattamento e recupero delle materie plastiche.

Il grado di pulizia dei residui di calza è un fattore che può comportare un incremento di peso notevole, legato anche al fatto che lo "sporco" aderente è in genere costituito da filamenti di bisso o da scarti conchigliari che, oltre a conferire peso in quanto tali, trattengono acqua. Da prove effettuate in alcuni casi la percentuale di "sporco" può raggiungere oltre il 75% del materiale conferito. Quindi, nel caso di conferimento destinato a imprese che si occupano di trattamento e recupero della componente plastica, occorre ridurre al minimo la presenza della componente organica tramite un lavaggio accurato. Questa procedura riduce sensibilmente gli effetti dei processi di degradazione della componente organica, quali il cattivo odore e la contaminazione da larve e altri organismi saprofiti [13].

Secondo i dati dell'Associazione Mediterranea Acquacoltori (AMA), che riunisce circa il 70% dei mitilicoltori nel nostro Paese per produrre 1 kg di cozze si utilizzano fino a 1.5 metri lineari di rete: con oltre 80 000 t di cozze vendute ogni anno, ciò si traduce in 120 000 km/anno di calze utilizzate [15]. Un quantitativo di reti in polipropilene che il sistema di gestione attuale non riesce a smaltire efficientemente e che richiede nuovi sistemi di riciclo.

1.6 Overview sul polipropilene

Il polipropilene (PP) è un polimero termoplastico ottenuto per la prima volta l'11 marzo 1954 da Giulio Natta, che estese gli studi di Ziegler per la reazione di polimerizzazione dell'etilene utilizzando dei catalizzatori a base di metalli di transizione. Mediante l'innovativa applicazione dell'analisi ai raggi X sui materiali polimerici Natta riuscì a isolare il polipropilene in forma isotattica, ossia caratterizzato da tutti i sostituenti che sporgono sullo stesso lato dalla catena principale (figura 1.5) [16].

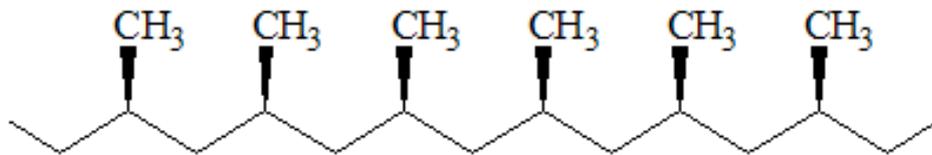


Figura 1.5 – Struttura del polipropilene isotattico.

Il PP isotattico è un polimero semicristallino caratterizzato da un elevato carico di rottura, una densità di 900 kg/m³, una buona resistenza all'abrasione e termica con punto di fusione oltre i 165°C. La fase di produzione determina le proprietà chimiche, fra cui la massa molecolare, l'indice di polidispersione e la stereoregolarità. Durante la produzione del polipropilene al monomero vengono applicate diverse condizioni di reazione a seconda del sistema catalitico scelto e del processo utilizzato che può avvenire in soluzione, in slurry e in fase gas. Processi moderni, come lo Spheripol, Novolen e Unipol, permettono la polimerizzazione a temperature e pressioni relativamente basse. La distribuzione dei pesi molecolari della catena, da cui deriva anche la lunghezza della catena stessa, è uno degli aspetti principali che va a incorrere nella processabilità del materiale stesso. Il differente peso molecolare di ogni polimero deriva dal processo utilizzato, il meccanismo di reazione e dall'eterogeneità dei siti catalitici presenti [17].

I produttori generalmente commerciano varie tipologie di PP che si differenziano per particolari specifiche e costi di produzione:

- *omopolimero* (hPP), presenta un'elevata rigidità e viene utilizzato per una vasta gamma di applicazioni;
- *copolimero a blocchi* (cPP), presenta un'ottima resistenza all'urto anche a basse temperature con transizione vetrosa al di sotto dei -20°C. Per ottenere queste caratteristiche, generalmente nella fase di blending si aggiunge un quantitativo di polietilene (PE) pari al 5-15%;
- *copolimero random* (racPP), noto anche come copolimero statistico, caratterizzato da una evidente trasparenza, maggiore flessibilità e minore temperatura di fusione. Questo deriva dalla presenza di co-monomeri dispersi in maniera casuale lungo la catena polimerica costituita dal polipropilene [18].

Le proprietà meccaniche e le performance di un prodotto finito derivano dalla selezione del materiale d'alimentazione, dalla sua progettazione e soprattutto dal processo di fabbricazione utilizzato.

Le principali tecnologie di trasformazione del polipropilene e in generale di tutti i materiali polimerici sono:

- *Stampaggio* (moulding), che si può distinguere in *injection moulding*, stampaggio a iniezione del fuso polimerico in stampi di forma precisa e successiva solidificazione, e *injection blow moulding*, con soffiaggio ed espansione del polimero a prendere la forma dello stampo;
- *Estrusione* consente di produrre pezzi a sezione costante forzando il materiale allo stato plastico attraverso una matrice di forma opportuna. Gli estrusi prodotti sono semilavorati che devono essere sottoposti a ulteriori lavorazioni. L'*extrusion blow moulding*, permette di ottenere il manufatto finale grazie al soffiaggio del semilavorato estruso (detto *parison*) di forma tubolare;
- *Termoformatura* prevede una formatura applicando pressione a un semilavorato di partenza in materiale termoplastico sotto forma di pellicola o di lastra (detta *foglia*);
- *Stampaggio rotazionale* permette la fabbricazione di componenti cavi, chiusi o aperti, con resine per lo più termoplastiche sfruttando una rotazione su due assi dello stampo;
- *Additive manufacturing* permette di fabbricare oggetti partendo da modelli 3D computerizzati, attraverso la deposizione di materiale strato per strato. Questa tecnologia innovativa è ancora oggetto di numerosi studi sperimentali, in particolare per il PP che mostra particolari problematiche a causa della sua elevata cristallinità [19].

2. Stato dell'arte

In questo capitolo verranno illustrati i concetti teorico-ingegneristici alla base del lavoro di tesi. Verranno descritte le tipologie di riciclo dei materiali polimerici e la tecnologia di stampaggio impiegata a livello sperimentale. Sarà quindi descritta la Modellazione a Deposizione Fusa FDM (*Fused Deposition Modeling*) una tecnica impiegata nell'ambito della produzione additiva (Additive Manufacturing).

2.1 Tipologie di riciclo dei materiali polimerici

Per la gestione dei rifiuti in plastica le strade più utilizzate sono il recupero di materia mediante riciclo meccanico, di energia e conferimento in discarica. Secondo le statistiche redatte da Ellen McArthur Foundation nel mondo il 16% dei rifiuti in plastica vengono riciclati meccanicamente, il 25% vengono inceneriti, il 40% conferiti in discarica e il 19% dispersi nell'ambiente (figura 2.1) [20].

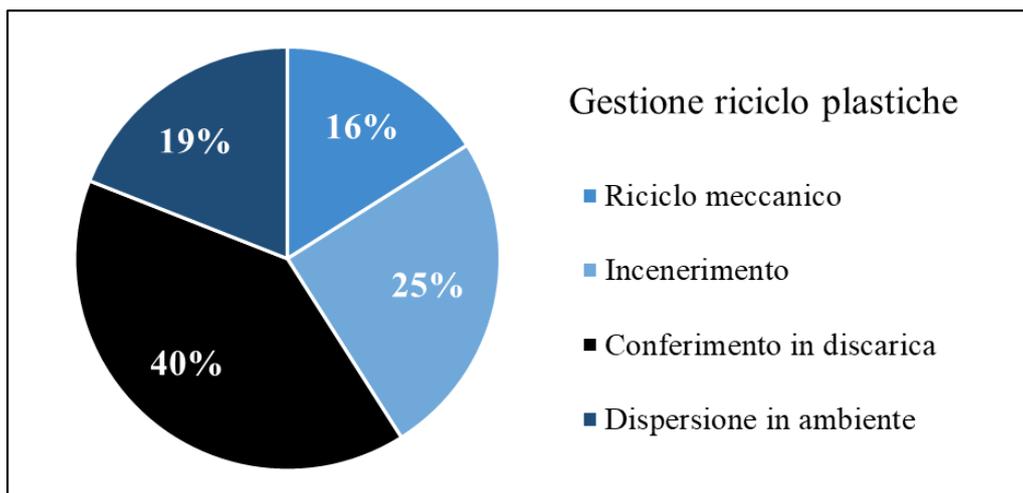


Figura 2.1 – Statistiche sulla gestione dei rifiuti in plastica [20].

La Commissione Europea ha presentato nel gennaio 2018 la “Strategia europea per la plastica in un’economia circolare” in cui si evidenzia la necessità di migliorare la sostenibilità ambientale dell’industria della plastica. La promozione del riciclo rappresenta un punto cruciale per raggiungere l’obiettivo di un’economia circolare per le materie plastiche, ma per garantire la fattibilità del risultato è necessario migliorare le modalità di raccolta e incentivare i consumatori a un corretto smistamento dei propri rifiuti.

Un altro punto rilevante all’interno della strategia è rappresentato da una serie di regolamentazioni atte a contrastare la dispersione di rifiuti in mare e l’inquinamento da microplastica. La strategia europea prevede una serie di target e misure per la progettazione di prodotti più riciclabili ed eco-friendly, promuovendo la riduzione della plastica monouso e la raccolta differenziata, dunque uno sviluppo delle differenti tipologie di riciclo [21]. Nella figura 2.2 è rappresentato il ciclo di vita dei materiali polimerici, dalla produzione alle diverse modalità di riciclo.

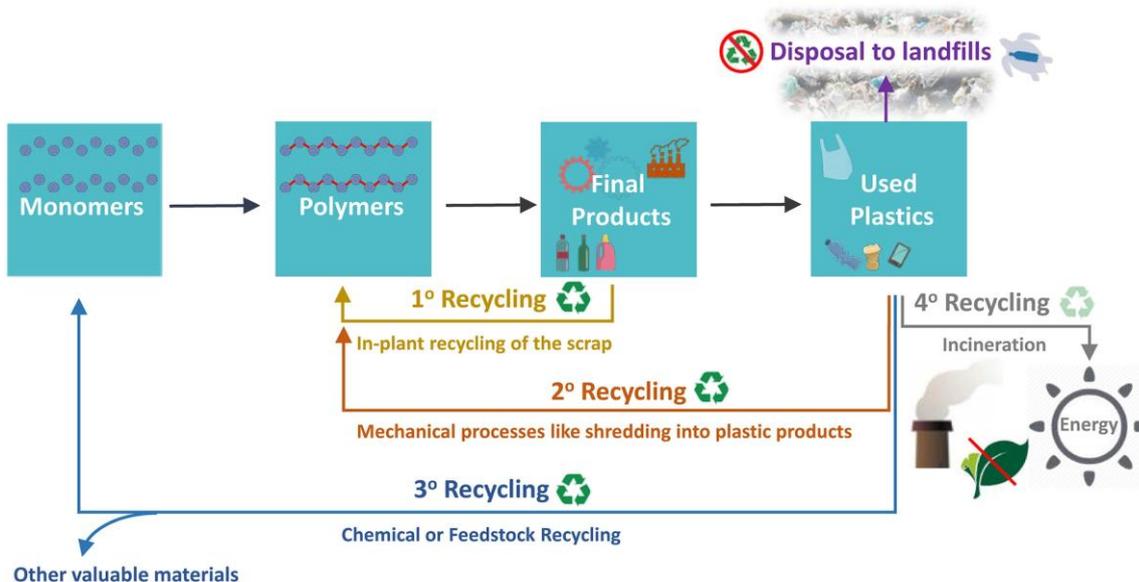


Figura 2.2 – Ciclo di vita dei materiali polimerici.

Le varie tipologie di riciclo sono classificate secondo il livello di raccolta e la difficoltà delle tecnologie impiegate (tabella 2.1):

- *Riciclo primario* (o pre-consumo) consiste nel recupero del materiale da scarti industriali, quali pezzi difettosi e sfridi di lavorazione. Il materiale viene ridotto in granuli e rilavorato in miscela con materiale vergine. Anche se è presente una leggera degradazione, il materiale ottenuto può essere riutilizzato e lavorato in maniera analoga a un vergine. Questa tecnologia viene raramente utilizzata al di fuori del settore industriale, poiché sarebbe necessaria una raccolta selettiva e differenziata di ciascun polimero per applicazioni negli ambienti urbani;
- *Riciclo secondario* (o post-consumo) caratterizzato dal recupero di plastica post-consumo da destinare alla manifattura di nuovi prodotti plastici che spesso richiedono minori proprietà rispetto a quelle del materiale di partenza (ad esempio per sacchi per immondizia o arredi urbani). Questa tipologia di riciclo, definito anche *riciclo meccanico*, è la tecnologia più utilizzata per il riciclo della plastica dai rifiuti solidi urbani o speciali attraverso l'utilizzo di mezzi meccanici, ma può essere applicata soltanto, previa separazione, a plastiche monopolimero o nel caso di basse percentuali relative di polimeri diversi, purché essi siano compatibili fra loro. A causa degli elevati costi operativi legati alle fasi di trasporto, selezione e pulizia dei rifiuti, il riciclo meccanico è ancora poco competitivo rispetto alla produzione da polimero vergine;
- *Riciclo terziario* (o feedstock) sfrutta processi tecnologici avanzati per convertire i rifiuti in materie prime (monomeri, oligomeri, molecole organiche) da utilizzare come combustibili o come alimentazione per la produzione di polimeri e prodotti petrolchimici o della chimica di sintesi. Il processo richiede una trasformazione della struttura chimica del polimero, ottenuta tramite l'utilizzo di un opportuno catalizzatore e/o tramite apporto di calore, il cui valore aggiunto è totalmente perso durante la conversione. Seppur i prodotti derivati hanno essenzialmente le stesse proprietà dei polimeri preparati con metodi tradizionali, la necessità di pretrattamenti e operazioni di selezione dei rifiuti determinano inevitabilmente un aumento dei costi che impongono delle limitazioni al feedstock recycling;

- *Riciclo quaternario* (o energetico) utilizzato principalmente per il trattamento di rifiuti che non permettono il recupero di materia per problemi di natura economica. I materiali plastici, essendo derivati del petrolio, sono caratterizzati da un elevato potere calorifico e questo permette di recuperare energia attraverso la loro combustione in appositi impianti di termovalorizzazione. Il contenuto energetico della plastica può aiutare a risparmiare combustibili fossili nelle produzioni industriali o nelle stazioni di produzione di energia; infatti, il processo di incenerimento garantisce una riduzione dei volumi nell'ordine del 90-95%. La combustione di rifiuti plastici presenta però una serie di problemi ambientali, in quanto genera sostanze clima alteranti (es. CO₂), inquinanti (es. NO_x), frazioni organiche volatili e sostanze cancerogene (es. idrocarburi aromatici policiclici). Per questo motivo, durante il raffreddamento sono necessarie la cattura e la rimozione delle emissioni prodotte attraverso varie reazioni di neutralizzazione e filtrazione [22].

Tabella 2.1 – *Classificazione delle modalità di riciclo delle materie plastiche.*

Classificazione del riciclo delle materie plastiche	Caratteristiche	Punti critici
Primario	Sfridi e scarti di lavorazione, omogenei e non contaminati, che vengono rigenerati tal quali o aggiunti al polimero vergine nello stesso processo produttivo che li ha generati	<ul style="list-style-type: none"> • Degradazione
Secondario	Materiali polimerici recuperati (post-industriali o post-consumo) che a seguito di specifici trattamenti fisici vengono impiegati nuovamente per la preparazione di beni di consumo in un processo diverso da quello che li ha generati	<ul style="list-style-type: none"> • Invecchiamento • Eterogeneità • Presenza di cariche o additivi
Terziario	Feedstock: consiste nel recupero attraverso processi chimici e fisici di monomeri, oligomeri e altri composti	<ul style="list-style-type: none"> • Costo impianti • Valorizzazione prodotti ottenuti
Quaternario	Termovalorizzazione attraverso la combustione (recupero energetico)	<ul style="list-style-type: none"> • Perdita irreversibile di materia • Controllo emissioni

Per la valutazione della fattibilità tecnica ed economica e della percorribilità commerciale delle diverse soluzioni possibili, è consigliabile compiere una stima dell'impatto ambientale attraverso una metodologia di *Life Cycle Assessment (LCA)*. L'LCA è un procedimento di quantificazione oggettiva dei consumi energetici, dei materiali utilizzati e degli impatti sull'ecosistema imputabili al consumo di risorse e alle emissioni inquinanti. Tale procedura aiuta nella scelta e nell'applicazione delle migliori tecnologie di riciclo, comparando effetti ambientali di due o più prodotti diversi, di procedure e di comportamenti [22].

Riciclo meccanico

Il riciclo meccanico sfrutta mezzi meccanici per il recupero e il riutilizzo di materiali polimerici post-consumo e partire dal trattamento di:

- *Plastiche monocomponente* (PE, PP, PS, etc.) il cui valore è molto più elevato in quanto l'assenza di materiali differenti minimizza le complicazioni nella fase di estrusione. Molte di queste possono essere processate senza presentare consistenti diminuzioni delle proprietà rispetto al polimero vergine, ma purtroppo il problema della selezione e separazione è spesso di difficile risoluzione;
- *Plastiche in miscela* che portano in genere a una riduzione delle proprietà, dovuta al fatto che l'immiscibilità dei polimeri determina una debole interfaccia fra le fasi. Il processo può comunque essere utilizzato nel caso in cui le percentuali relative dei componenti meno presenti siano basse oppure migliorando l'adesione interfacciale con l'aggiunta di additivi compatibilizzanti. La compatibilizzazione è una soluzione che permette di ridurre i fenomeni di separazione, ma è necessario valutarne la percorribilità confrontando le specifiche richieste dei materiali necessari per la produzione dei manufatti e le caratteristiche tecniche minime garantite dai diversi prodotti riciclati. Comunemente le plastiche in miscela vengono impiegate per prodotti che non necessitano di particolari proprietà tecnologiche [22].

Un aspetto ingegneristico e tecnologico fondamentale per il riciclo meccanico riguarda il controllo della degradazione e la ristabilizzazione dei polimeri riciclati. Infatti, la degradazione dei materiali è un problema frequente a partire dal secondo ciclo di riciclo meccanico, in quanto si determinano delle variazioni delle proprietà fisiche e meccaniche del materiale stesso. Poiché le reazioni di formazione dei polimeri sono tutte teoricamente reversibili, l'apporto di calore o energia durante i processi di produzione e la vita utile del materiale possono provocare foto-ossidazione o indurre stress meccanici nella struttura. La formazione di composti ossidati generati nel contatto con l'ambiente, invece, può ridurre la lunghezza delle catene polimeriche, riducendo progressivamente il peso molecolare medio. Questo provoca anche un aumento dei fenomeni di reticolazione che modificano le proprietà chimico-fisiche del polimero, limitando il numero di cicli di riciclo meccanico a cui i rifiuti plastici possono essere sottoposti [23].

Le prime fasi del riciclo meccanico corrispondono a processi di comminazione per la riduzione delle dimensioni dei rifiuti plastici. Dopo aver ottenuto i pellet tramite a triturazione in mulino o in *shredder* industriali, il materiale viene inviato a un ciclone per la separazione di possibili contaminanti presenti e a una vasca di galleggiamento, in cui avviene la separazione per densità dei diversi costituenti plastici. A seguito della selezione, le varie componenti vengono singolarmente tritate più finemente e sottoposte a lavaggio e asciugatura. Per ottenere un granulato adatto all'immissione sul mercato come materia prima riciclati, i materiali vengono estrusi e pellettizzati [22]. Il riciclo meccanico determina un

consumo energetico inferiore rispetto a quello necessario per il riciclo chimico, perché permette comunque un successivo recupero energetico e genera un minore quantitativo di composti potenzialmente pericolosi.

Considerando ad esempio il polipropilene, oggetto della presente sperimentazione, la sua struttura e la morfologia sono fortemente influenzate dallo stress meccanico subito, dall'esposizione a radiazioni ultraviolette e dalle alte temperature di processo produttivo che portano a un indebolimento del legame C-H e all'ossidazione del gruppo metile laterale [24].

Un'applicazione avanzata per il riciclo meccanico di PP e di polimeri stirenici riguarda l'estrusione del materiale per produrre filamenti da utilizzare nella stampa 3D. Viste le enormi potenzialità, questa tecnologia è oggetto di numerosi studi che cercano di ottimizzare i parametri operativi per ottenere un filamento uniforme, stabile dimensionalmente e dunque stampabile [24][25][26][27][28].

2.2 Additive manufacturing e tecnica FDM

La modellazione a deposizione fusa FDM (*Fused Deposition Modeling*) è la tecnica di stampa 3D più utilizzata e sviluppata a livello industriale e trova applicazioni anche nel campo hobbistico e amatoriale. La tecnica FDM viene impiegata generalmente nel campo del *Rapid Prototyping* (RP), permettendo una rapida ed economica realizzazione di un prototipo fisico a partire da un disegno virtuale. Grazie all'ampia possibilità di customizzazione e di produzione di forme anche molto complesse con minimo scarto di materiale, la modellazione a deposizione fusa consente applicazioni in campo biomedicale, automotive e aerospaziale. Conosciuta anche come fabbricazione a fusione di filamento FFF (*Fused Filament Fabrication*), questa tecnica di stampa strato per strato (*layer by layer*) è la più semplice ed economica sia in termini di strumentazione (figura 2.3) che di materiali utilizzati [29][30].

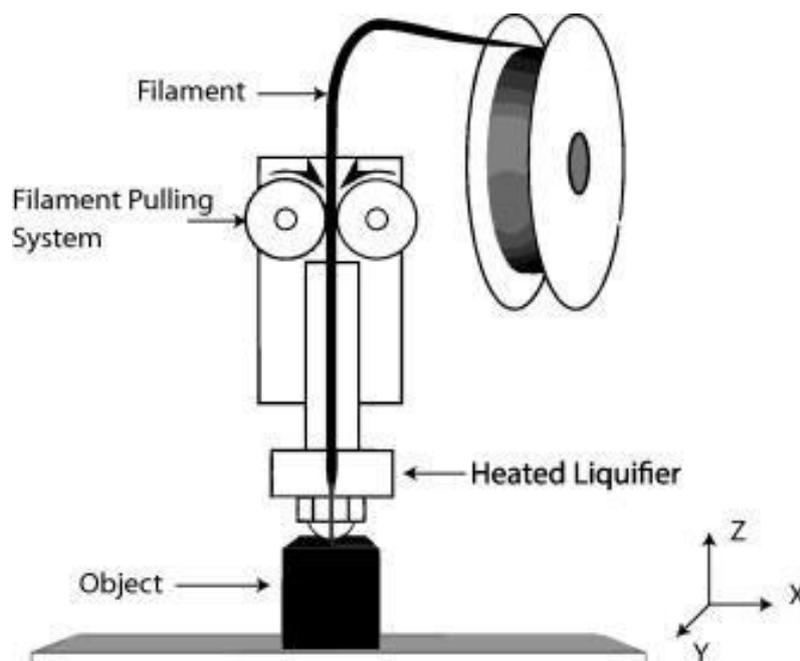


Figura 2.3 – Schema di una stampante 3D FDM [29].

Un filamento termoplastico srotolato da una bobina fornisce il materiale a un ugello di estrusione riscaldato. L'ugello gestisce il flusso polimerico e si sposta in direzione orizzontale e verticale attraverso un meccanismo a controllo numerico, cioè seguendo un percorso tracciato da un software di slicing. Infatti, a partire da un disegno 3D in formato .stl modellato su un qualsiasi software CAD, viene generato un file di stampa in formato .gcode che gestisce gli spostamenti e le temperature dell'ugello e del piatto di stampa, la velocità delle pulegge e dunque la velocità di estrusione e la percentuale di ventola (FAN). In questa maniera si genera l'oggetto depositando il materiale su un apposito piatto di stampa, chiamato *bed*. Spesso per favorire l'adesione di alcuni materiali al piatto di stampa, si ricorre all'impiego di piani riscaldati che riducono la compressione dovuta al raffreddamento del materiale [29].

In generale, il processo di stampa 3D è legato ad un elevato numero di parametri da impostare ed ottimizzare in funzione dell'oggetto da realizzare allo scopo a cui esso è destinato. Tra i parametri da regolare la densità di riempimento o *infill*, cioè la percentuale di materiale all'interno delle pareti esterne del modello, e la configurazione di riempimento o tipologia di infill (figura 2.4), risultano fondamentali per la definizione del pezzo stampato e conseguentemente per le sue caratteristiche di resistenza meccanica. In relazione al parametro Infill si possono distinguere:

- *Riempimento debole*, adatto per stampe veloci che non devono resistere a sforzi, la cui poca consistenza aiuta a mantenere gli oggetti flessibili. In alcuni casi, permette di ottenere i migliori risultati per l'aspetto estetico del manufatto stampato. Fanno parte di questa tipologia il riempimento a linee, concentrico e concentrico tridimensionale;
- *Riempimento forte*, adatto per stampe che devono avere una buona resistenza meccanica e richiedono un dispendio maggiore di materiale. Fanno parte di questa tipologia il riempimento a griglia, a triangoli ed esagonale (anche detto a cella d'ape);
- *Riempimento intermedio*, in cui si combinano una buona resistenza meccanica e il risparmio di materiale. Infill di questa tipologia recuperano fino al 30% di materiale e di stampa rispetto a un riempimento più intenso. Fanno parte di questa tipologia il riempimento tetraedrico, a cubo, a zig-zag e a quarto di cubo [31].

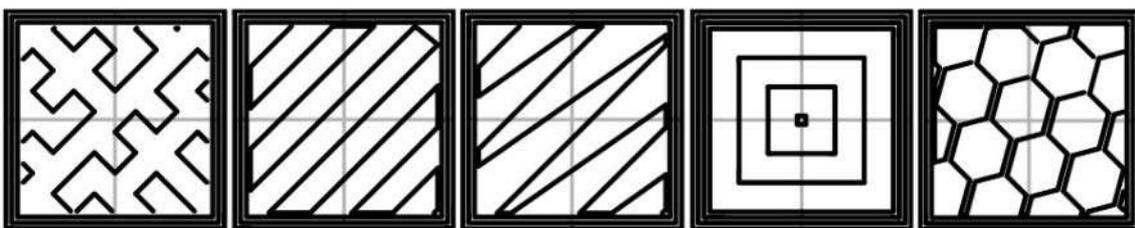


Figura 2.4 – Diverse tipologie di riempimento della stampa 3D [31].

La tecnologia FDM è stata sviluppata negli anni '80, ma soltanto dalla scadenza del suo brevetto nel 2009 si è amplificato l'interesse sia della ricerca, sia del mercato in cui il prezzo delle stampanti 3D è sempre più in netto calo. Vista la riscoperta recente di questa tecnica, c'è ancora ampio margine di studio e di miglioramento, in particolar modo per quanto riguarda i materiali disponibili per la stampa [30].

I materiali che vengono stampati tramite tecnica FDM sono generalmente venduti sotto forma di bobine di filamenti di diametro standard 1.75 mm o 2.85 mm. Le matrici termoplastiche più commercializzate risultano essere l'acido polilattico (PLA), il copolimero acrilonitrile-

butadiene-stirene (ABS), le poliammidi (Nylon) e il polietilentereftalato (PET). Materiali come il poliuretano espanso (TPU) grazie alle caratteristiche elastomeriche permettono di stampare parti flessibili per particolari applicazioni.

Il PP vergine isotattico non viene comunemente venduto per applicazioni nell'additive manufacturing sotto forma di bobina commerciale, a causa delle sue caratteristiche, che lo rendono un materiale più difficile da gestire e performare rispetto a tecnopolimeri con elevate proprietà termo-meccaniche. Tuttavia, i fornitori di filamenti commerciali propongono delle bobine di PP copolimero, che permettono di migliorare le proprietà meccaniche del manufatto stampa (cPP) o di ridurre la temperatura di fusione e dunque di lavorazione (racPP) rispetto a un PP omopolimero. Nel paragrafo che segue vengono illustrate le principali problematiche inerenti alla stampa in FDM del PP.

Problematiche relative alla stampa del PP

Il fattore principale che determina le problematiche di lavorazione del polipropilene tramite modellazione a deposizione fusa è l'alto ritiro volumetrico: l'alto grado di cristallinità di questo polimero, infatti, causa un marcato ritiro dimensionale (*warpage*) (figura 2.5), che in base alla forma dell'oggetto stampato porta ad evidenti deformazioni che non ne rendono possibile la stampa.



Figura 2.5 – Problema del *warpage* in una stampa 3D.

Un problema particolare può essere individuato nell'adesione al piano di stampa: una superficie non adatta all'adesione del primo layer di stampa preclude qualsiasi possibilità di concludere il provino, dato che il primo strato del modello non sarà perfettamente adeso al piano potrà sollevarsi dallo stesso generando importanti distorsioni dovute al ritiro [28].

Inoltre, la mancata adesione ai tradizionali materiali, che vengono impiegati per la costruzione del piano di stampa, può determinare una precoce delaminazione del primo strato generando effetti negativi sulla qualità e le proprietà meccaniche delle parti stampate. Il polipropilene, quindi, aderisce in maniera ottimale solo su piatti ricoperti con un film dello stesso materiale [32]. Per ovviare a questa problematica, le più comuni bobine commerciali in PP prevedono l'utilizzo di specifici adesivi per favorire l'adesione dell'oggetto stampato. Pertanto, in questa ricerca per realizzare le prove di additive manufacturing si applica un nastro adesivo in PP per evitare la delaminazione dei primi layer.

Inoltre, la temperatura del piano di stampa dovrebbe in via teorica essere mantenuta elevata per tutta la durata della stampa. Un aumento della temperatura del piano porta infatti a migliorare l'adesione poiché minimizza la riduzione di volume del polimero. Poiché il restringimento del materiale dipende anche dalla ventilazione, il FAN (percentuale di attivazione del flusso d'aria) è solitamente impostato al minimo o disabilitato.

Per migliorare l'estrudibilità, e dunque la stampabilità del PP, è possibile modificare la risposta reologica del polimero utilizzando degli additivi o altri polimeri che influiscano sul comportamento viscoelastico del materiale.

Il talco, $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, è un fillosilicato di magnesio utilizzato generalmente nel PP come filler della matrice polimerica per modificarne le proprietà reologiche e quindi facilitarne l'estrusione e la stampa, e come additivo per migliorare le proprietà meccaniche. È noto, infatti, che la sua presenza nella matrice polimerica incrementa il modulo elastico, la conducibilità termica e la stabilità dimensionale. Come tutti i riempitivi, anche il talco diminuisce il costo del polimero, ma introduce anche degli svantaggi rilevanti: diminuisce la resistenza al fuoco in quanto aumenta la velocità di combustione, rende i polimeri più sensibili all'invecchiamento e più visibili i graffi superficiali [33][34].

Anche l'aggiunta del PE nel PP modifica la risposta reologica del polimero: le gocce di PE disperse nel PP si deformano nella direzione del flusso e all'aumentare della deformazione si comportano come fibre rigide. Questo determina un incrudimento nella viscosità elongazionale e l'aumento della resistenza a trazione, cioè la forza necessaria per ottenere lo stiramento di un fuso polimerico in condizioni non isoterme. Le particelle, dunque, agendo come fibre rigide migliorano la cristallizzazione del PP di per sé già rapida e aumentano lo stress di allungamento [35]. Per la loro influenza sulla reologia e conseguentemente sul miglioramento dell'estrudibilità del PP, sia il talco che il PE vengono anche impiegati in alcune bobine commerciali.

Impostare una temperatura più elevata dell'ugello, come necessario per migliorare la deposizione layer by layer del PP, può generare il problema dello *stringing* (figura 2.6), cioè la produzione di fili nello spostamento fra 2 punti della stampa, con un peggioramento della qualità del pezzo stampato. Per risolvere questa problematica vengono gestiti i parametri di "retrazione", cioè l'opzione per retrarre il filamento quando l'ugello si sposta sulle parti vuote del modello, ovvero:

- *Distanza di retrazione*, lunghezza del materiale retratto durante la retrazione;
- *Velocità di retrazione*, velocità alla quale il filamento viene retratto e preparato durante un movimento di retrazione.



Figura 2.6 – Problema dello *stringing* accentuato in una stampa 3D.

Un'altra problematica relativa alla reologia è il *buckling*, cioè l'instabilità di flusso che preclude la possibilità di stampa in 3D del materiale (figura 2.7). Questo fenomeno avviene quando il polimero ha una viscosità così elevata da generare un'elevata pressione ai rulli che guidano il filamento attraverso l'ugello. Quindi, se la pressione è maggiore della sollecitazione critica di buckling si determina l'instabilità del filamento, rendendo impossibile la deposizione del PP [36][37].

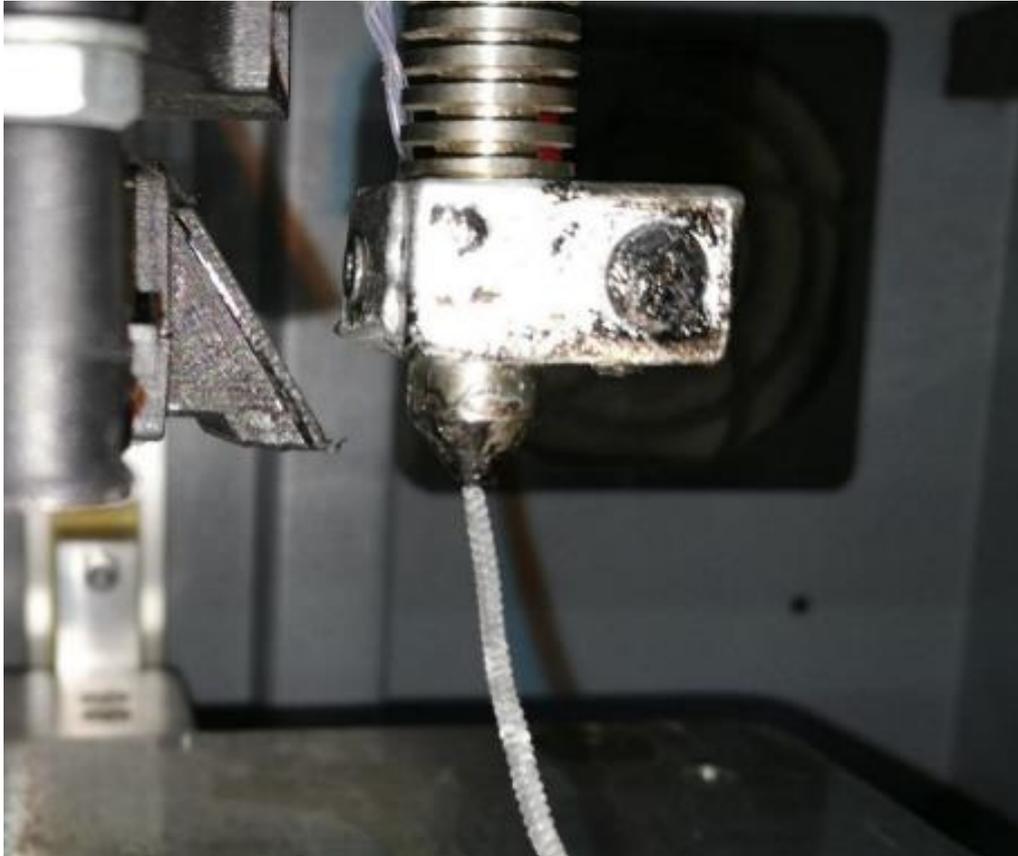


Figura 2.7 – Problema di buckling all'uscita dall'ugello di una stampante 3D [37].

3. Materiali e metodi

In questo capitolo verranno illustrati i materiali, la strumentazione e le metodologie adottate nello svolgimento di questo lavoro di tesi. In particolare, in relazione ai materiali impiegati, si evidenzia che i filamenti commerciali PP Centaur e PP PLene T15 descritti nel presente studio rappresentano il riferimento per il confronto con i filamenti riciclati prodotti.

3.1 Materiali

PP CENTAUR

Il PP Centaur prodotto dall'azienda Form Futura è un filamento commerciale in polipropilene leggero e ad alte prestazioni, progettato per stampare in 3D manufatti con proprietà meccaniche eccezionali e un'eccellente adesione tra gli strati. La scheda tecnica fornita da Form Futura (figura 3.1) riporta un range di temperatura di stampa del filamento, ma questo parametro dev'essere variato considerando la specifica stampante che si sta utilizzando.

Physical				
Specific gravity	0.9 g/cc	ASTM D1505	-	
Melt flow rate	8 g/10min	ISO 1133	260° C/5Kg	
Water absorption	-	-	-	
Moisture absorption	-	-	-	
Mechanical				
Impact strength	-	-	-	
Tensile strength	12Mpa	ASTM D638	@ Yield 2.0 in/min	
Tensile modulus	-	-	-	
Elongation at break	>600%%	ASTM D638	@ Break 2.0 in/min	
Flexural strength	-	-	-	
Flexural modulus	402 Mpa	ASTM D790	1.27mm/min (0.05 inch/min)	
Hardness	50D	ASTM D2240	Shore D Hardness	
Thermal				
Print temperature	± 220 - 240° C	-	-	
Melting temperature	± 205 ± 15° C	-	-	
Viscat softening temp.	± 103° C	-	-	
Optical				
Haze	-	-	-	
Transmittance	-	-	-	
Gloss	-	-	-	
Product details, certifications and compliance		Diameter	Tolerance	Roundness
HS Code	39169090	1.75mm	± 0.05mm	≥ 95%
REACH compliant	Yes	2.85mm	± 0.10mm	≥ 95%
RoHS certified	Yes			

Figura 3.1 – Scheda tecnica del PP Centaur fornita da Form Futura [38].

PP PLENE T15

Il PP PLEne T15 prodotto dall'azienda da Treed Filaments è un filamento commerciale con elevate proprietà meccaniche, in particolare le principali caratteristiche sono l'elevata rigidità e resistenza ad alte temperature. La scheda tecnica fornita per il PLEne (figura 3.2) riporta dei parametri di stampa per il filamento, ma, come già detto per il PP Centaur, questi devono essere variati in base alla strumentazione utilizzata per la stampa 3D.

SUGGESTED PRINT SETS (1)			
Suggested print sets	unit	value	test method
extruder temp	C°	255-265	internal
plate temp	C°	70	internal
min. nozzle diameter	mm.	0.4	internal
fan	%	0-50	internal
print speed	mm/l°	35-50	internal
PROPERTY			
Physical			
Density	g/cm ³	1.02	ISO 1183
Molding shrinkage	%	0.9 to 1.2	-
Mechanical at 23°C / 50% rh			
Tensile modulus	MPa	1950	ISO 527-2/1
Tensile stress (yield)	MPa	20.0	ISO 527-2/50
Tensile strain (break)	%	70	ISO 527-2/50
Flexural modulus ^{2,3}	MPa	1850	ISO 178
Thermal			
Vicat softening temp.	°C	135	ISO 306/A120
Heat deflection temp B (0.45 MPa, unannealed)	°C	110	ISO 75-2/B
Heat deflection temp B (1.8 MPa, unannealed)	°C	58	ISO 75-2/A
CLTE - flow	cm/cm/°C	8.5E-5	ASTM D696
Impact			
Notched izou impact strength 0°C	kJ/m ²	8	ISO 180/1A
Notched izou impact strength 23°C	kJ/m ²	15	ISO 180/1A
Multi-axial instrumented impact energy	J	70	ISO 6603-2

Figura 3.2 – Scheda tecnica del PP PLEne fornita da Treed Filaments [39].

PP INEOS 500-GA20

Il PP 500-GA20 fornito dall'azienda INEOS è un copolimero a base di polipropilene ad alto MFI (17÷23 g/10 min) ed elevato impatto per applicazioni nell'injection moulding (figura 3.3). Il prodotto è fornito in pellet con una granulometria compresa fra i 2 e i 4 mm.

Properties	Conditions	Test Methods	Values	Units
Applications				
<ul style="list-style-type: none">• Consumer products• Housewares• Containers, car batteries• Toys, compounds				
Rheological				
Melt Flow Rate	230°C/2.16Kg	ISO 1133-1	20	g/10min
Mechanical				
Flexural Modulus	23°C	ISO 178	1000	MPa
Tensile Strength at Yield	23°C	ISO 527-1,-2	23	MPa
Izod Impact Strength, notched	23°C	ISO 180/A	35	kJ/m ²
Izod Impact Strength, notched	-20°C	ISO 180/A	6	kJ/m ²
Instrumented falling weight impact strength	-20°C	ISO 6603-2	19	J/mm
Thermal				
Heat Deflection Temperature	0.45 MPa	ISO 75-2	85	°C

Figura 3.3 – Scheda tecnica del PP 500-GA20 fornita da INEOS [40].

PP RAEE – Polipropilene da apparecchiature elettriche ed elettroniche

Il PP RAEE è stato selezionato da un impianto di trattamento italiano dell'azienda Puli Ecol Recupero (San Severino Marche) e contiene PP proveniente da rifiuti del raggruppamento R4 (elettronica di consumo e IT, apparecchi di illuminazione e piccoli elettrodomestici). Il campione si presenta in pezzi dalla morfologia eterogenea e un alto grado di sporcizia legate allo stoccaggio del materiale in impianto (principalmente polvere e incrostazioni).

PP NET – Polipropilene dal recupero delle calze da mitilicoltura

Il campione di rifiuti termoplastici selezionato proviene da allevamenti di mitili ed è stato fornito da una cooperativa del sud Italia, il Consorzio Mediterraneo s.c.a.r.l. Esso è composto dai residui delle calze da mitilicoltura giunte a fine utilizzo, costituiti dalle reti in PP, dalla componente organica a questa aderente, costituita da filamenti di bisso e residui conchigliari, e da una componente inorganica (residui calcarei di diversa origine). Il campione si presenta molto sporco e comprende al suo interno anche altre tipologie di rifiuti correlati alle attività di allevamento (corde, guanti, etc.).

3.2 Caratterizzazione dei materiali

3.2.1 Analisi merceologica

Prima di sottoporli alle varie tecniche di caratterizzazione e preparazione per il riciclo meccanico, i campioni sono stati pesati e classificati nelle diverse categorie merceologiche. In aggiunta, le reti da mitilicoltura sono state suddivise in base alla loro colorazione/spessore. Tale diversificazione è infatti associata a una diversa fase dell'accrescimento dei mitili e quindi ai differenti momenti di impiego in mitilicoltura.

3.2.2 Analisi FTIR-ATR

Per determinare la natura dei diversi polimeri presenti nei campioni in esame, è stata utilizzata la tecnica di analisi dello spettro elettromagnetico definita *Fourier Transform Infrared Spectroscopy – Attenuated Total Reflection*. Lo strumento utilizzato per l'acquisizione e l'elaborazione dello spettro infrarosso dei materiali è il 4300 Handheld FTIR (figura 3.4).



Figura 3.4 – Lo strumento 4300 Handheld FTIR della Agilent Technologies.

La spettroscopia IR è una delle tecniche più diffuse per l'identificazione delle caratteristiche strutturali di molecole a diversi gradi di complessità. Sottoponendo un composto a radiazione elettromagnetica, con frequenza fra i 13.000 e i 10 cm^{-1} (gamma infrarossa), viene fornita l'energia necessaria alle molecole per far avvenire uno stiramento (*stretching*) o una deformazione (*bending*) dell'angolo di legame. Lo spettro caratteristico è generalmente compreso nell'intervallo di frequenza del medio infrarosso (da 4000 a 400 cm^{-1}) e si può ricondurre a due diverse tipologie di "picchi" di segnale:

- nel range da 4000 a 1.300 cm^{-1} , si trovano i picchi legati alla presenza di particolari gruppi funzionali.
- nel range da 1.300 a 400 cm^{-1} , si trovano i picchi legati alla struttura della molecola nel suo complesso, identificando la particolare molecola in esame, come una impronta digitale (vengono infatti definiti *picchi fingerprint*).

In questo lavoro di tesi, l'analisi IR è stata condotta secondo il funzionamento ATR (*attenuated total reflectance*): tramite riflessione totale contro un cristallo a elevato indice di rifrazione, si genera un'onda che penetra la superficie del campione fino a una profondità di qualche micron. Un tipico spettro infrarosso presenta, in ascissa, una scala di frequenze espresse in numero d'onda; e in ordinata, la percentuale di trasmittanza, relativa alle varie bande di assorbimento. La posizione di un picco è dunque legata alla frequenza alla quale avviene l'assorbimento di energia.

3.2.3 Analisi termica TG/DSC e analisi immediata

Per svolgere l'analisi del comportamento termico e l'analisi immediata è stato utilizzato lo strumento TG/DSC METTLER-TOLEDO (figura 3.5).



Figura 3.5 – Termobilancia TG/DSC METTLER-TOLEDO.

L'analisi termogravimetrica TGA (*ThermoGravimetric Analysis*) registra la perdita in peso del campione al variare della temperatura o del tempo. L'analisi DSC (*Differential Scanning Calorimeter*), invece, è una tecnica calorimetrica differenziale a scansione che valuta le variazioni di energia nel campione legate alle trasformazioni chimico-fisiche indotte dall'apporto o dal rilascio di calore. Sono stati inseriti 10 mg di campione di materiale all'interno di un crogiolo di allumina da 70 μ L eseguendo l'analisi con la programmata di temperatura riportata nella tabella 3.1. Le prove sono state replicate tre volte e comparate con il cosiddetto "bianco", una rilevazione svolta sottoponendo un crogiolo vuoto alla stessa programmata, in maniera tale da evitare errori determinati dal flusso di gas carrier. Il comportamento termico viene espresso tramite dei grafici su cui è possibile individuare la temperatura (T_m) e il calore (Q_m) di fusione, la temperatura di picco di degradazione ($T_{pk,degr}$), il calore di degradazione (Q_{degr}) e la temperatura di inizio degradazione (T_{onset}) del materiale campionato.

Tabella 3.1 – Programmata di temperatura analisi TG/DSC.

ANALISI TG/DSC				
Temperatura iniziale [°C]	Temperatura finale [°C]	Velocità di riscaldamento [°C/min]	Tempo di permanenza [min]	Portata di gas carrier [ml/min]
25	600	10	0	N ₂ – 60

L'analisi immediata è una tecnica che permette di determinare il contenuto relativo di umidità, sostanze volatili, carbonio fisso e ceneri di un materiale organico. L'analisi è condotta tramite riscaldamento del campione secondo programmata illustrata nella tabella 3.2. Per garantire la combustione della frazione carboniosa presente, lo stazionamento a diverse temperature è seguito dall'invio di ossigeno. I campioni vengono sottoposti a tre repliche caricando 20 mg di materiale in crogioli di allumina da 150 µL.

L'umidità calcolata corrisponde alla perdita percentuale rispetto al peso iniziale dopo una permanenza a 105°C per 15 min. I solidi volatili sono stati calcolati come la frazione in peso rilasciata durante la volatilizzazione dei composti organici fra 105°C e 900°C. Il carbonio fisso corrisponde al quantitativo di anidride carbonica ottenuto durante la combustione a 900°C. Valutando il complemento a uno delle frazioni precedenti, si ottiene il peso delle ceneri costituite dal residuo di combustione.

Tabella 3.2 – Programmata di temperatura analisi immediata.

ANALISI IMMEDIATA				
Temperatura iniziale [°C]	Temperatura finale [°C]	Velocità di riscaldamento [°C/min]	Tempo di permanenza [min]	Portata di gas carrier [ml/min]
25	-	-	5	N ₂ – 60
25	105	20	15	N ₂ – 60
105	900	20	5	N ₂ – 60
900	-	-	30	Aria – 90

3.2.4 Determinazione potere calorifico e concentrazione alogenuri

Per calcolare il potere calorifico superiore secondo la norma UNI EN 15400, i materiali sono stati analizzati tramite un calorimetro IKA C5000 (figura 3.5).



Figura 3.5 – Calorimetro IKA C5000 usato per determinare il PCS.

Il materiale da analizzare viene campionato in pasticche del peso di circa 0.5 g all'interno di un crogiolo in quarzo e viene inserito nella cella calorimetrica. Come comburente viene utilizzato ossigeno puro, caricato all'interno della cella a una pressione di 30 bar. Il calore generato nella combustione del campione di peso noto e nella successiva condensazione dei vapori formati viene misurato in base all'innalzamento di temperatura che subisce l'acqua in cui la "bomba calorimetrica" è immersa. Le misure del potere calorifico sono state condotte in condizioni adiabatiche su tre repliche, i cui risultati sono stati mediati.

Per determinare il contenuto di cloro e bromo nei nostri campioni le prove sono state svolte secondo il metodo UNI EN 15408. Una volta terminata la prova al calorimetro, viene prelevata la soluzione tampone carbonato/bicarbonato, aggiunta nella bomba calorimetrica (10 mL) per la cattura dei gas acidi, portando a volume con acqua ultrapura in matracci da 100 mL. La soluzione risultante è filtrata a 0.2 μm e analizzata mediante cromatografo ionico Metrohm 883 Basic IC plus utilizzando una colonna anionica metrospe A supp 4 250/4.0.

3.2.5 Analisi elementare

L'analisi elementare permette di stimare le percentuali relative dei vari elementi presenti all'interno del materiale. Lo strumento che ha permesso l'analisi quantitativa degli elementi C, N, H e S è l'analizzatore ELEMENTAR (vario MACROCUBE) (figura 3.6).



Figura 3.6 – Lo strumento vario MACROCUBE, analizzatore elementare organico.

Il campione viene inserito all'interno dello strumento in appositi crogioli in stagno, dove viene convertito in gas tramite combustione. Il flusso di gas ottenuto attraversa un sistema di separazione selettivo costituito da:

- una serie di trappole che utilizzano diversi agenti di cattura;
- un detector a termoconducibilità per l'analisi dell'azoto;
- un rilevatore ad assorbimento IR per l'analisi di carbonio e idrogeno.

L'analisi quantitativa viene svolta su cinque repliche. L'area dei picchi sperimentali viene confrontata con la retta di taratura, relativa alla calibrazione del macchinario con standard costituiti da sulfanilammide.

3.2.6 Determinazione MFI

Il MFI (*Melt Flow Index*) è un indice della fluidità del polimero e corrisponde alla quantità di polimero raccolta dopo un intervallo di tempo specifico. Lo strumento di misura è il Twelv index della ATS Faar (figura 3.7) ed è un plastometro costituito da un forno cilindrico verticale ristretto da un ugello a diametro costante in cui viene inserita una carica del materiale in esame. Il campione portato a fusione viene spinto attraverso l'ugello da un pistone caricato con un peso, asportabile nella parte superiore dello strumento. Secondo la ISO 1133 le condizioni standard della prova sono temperatura 230°C e peso pari 2.16 kg. Il prodotto ottenuto viene pesato e rapportato al peso in grammi di materiale estruso in 10 minuti.



Figura 3.7 – Twelv index usato per determinare l'MFI.

3.2.7 Prove di trazione

La prova di trazione serve a determinare sforzo e deformazione di snervamento, sforzo e deformazione a rottura e modulo elastico del materiale in esame. Un provino di dimensione standard del materiale in esame viene sottoposto a un carico uniassiale, inizialmente nullo, che aumenta progressivamente fino al valore massimo di rottura del campione. La prova è stata svolta sia sui filamenti ottenuti dall'estrusore, sia su campioni a osso di cane stampati in 3D con dimensioni normate (ISO 527-2 1A e ISO 527-2 1AB). Lo strumento utilizzato per le prove è il MTS Alliance RT/50 (figura 3.8).



Figura 3.8 – MTS Alliance RT/50 usato per svolgere le prove di trazione.

3.2.8 Prove al microscopio

I filamenti stampati hanno subito una caratterizzazione ottica effettuata con un microscopio digitale DVM6A Leica (figura 3.9). Le prove hanno permesso di valutare la rugosità superficiale, la porosità e la presenza di inclusioni all'interno della matrice polimerica. L'insieme di queste valutazioni ha permesso di svolgere un controllo qualità sui filamenti e, di conseguenza, sull'efficienza dei parametri ottenuti nelle operazioni di estrusione.



Figura 3.9 – Microscopio digitale DVM6A Leica

3.3 Procedimenti eseguiti per il riciclo meccanico

3.3.1 Preparazione campioni

Dopo aver subito l'analisi merceologica e FTIR-ATR, i materiali vengono sottoposti a una serie di processi per prepararli alle successive operazioni di analisi e riciclo. I vari campioni in PP subiscono dei trattamenti di taglio e lavaggio al fine di ridurre la dimensione e di eliminare ogni altro materiale estraneo al processo di riciclo. Queste operazioni vengono seguite da una comminazione in mulino a lame Retsch SM 2000 (figura 3.10), che permette di ottenere una granulometria inferiore al vaglio utilizzato (*undersize*). La macinazione avviene per step successivi utilizzando vagli da 10 mm, 4 mm (taglia necessaria per l'estrusione) e 0.5 mm (taglia necessaria per la caratterizzazione). Una operazione finale di setacciatura con vaglio di 1.7 mm, consente di eliminare la frazione pulverulenta che andrebbe a inficiare la resa del processo di estrusione. I pellet per alimentare l'estrusore, quindi, hanno una dimensione compresa fra 1.7 e 4 mm.



Figura 3.10 – Mulino Retsch SM 2000 utilizzato per la comminazione.

Preparazione PP RAEE

I campioni RAEE sono stati preliminarmente tagliati utilizzando una taglierina a ghigliottina da officina per migliorarne geometria e dimensioni. Il taglio, infatti, ha favorito simultaneamente le operazioni di lavaggio e l'efficienza della macinazione. Successivamente è stato fatto un lavaggio in lavastoviglie Mielabor 67733 ($T_1=80^{\circ}\text{C}$, $T_2=70^{\circ}\text{C}$) a cui è seguita una fase di asciugatura in una stufa WTB Binder E53 a $T=50^{\circ}\text{C}$ per 24 ore. I campioni che presentavano ancora dello sporco sono stati puliti manualmente con alcool. Dopo la macinazione si è svolta un'operazione di quartatura per omogeneizzare il campione.

Preparazione PP NET

Le reti hanno subito manualmente una pulizia grossolana e un taglio che ne ha ridotto le dimensioni. Il campione ottenuto ha subito i trattamenti nella tabella 3.3, la cui efficacia è stata valutata tramite analisi ottica allo stereomicroscopio. L'attacco acido con HCl e acido acetico, entrambi con concentrazione 1M, ha la funzione di eliminare i residui calcarei dalle reti. L'attacco con acqua ossigenata 35% a $T=50^{\circ}\text{C}$, invece, ha permesso di eliminare il residuo organico costituito da filamenti di bisso e scarti conchigliari. Il trattamento meccanico, invece, è una prova di pulizia tramite abrasione a secco in cui si introduce della sabbia nel mulino con uno specifico vaglio. Le prove sulle reti sono state condotte con vagli da 0.5 e 8 mm.

Tabella 3.3 – Trattamenti di pulizia testati per il lavaggio delle reti da mitilicoltura.

TRATTAMENTI DI PULIZIA	
a	Trattamento con HCl (1 ora)
b	Trattamento con acido acetico (1 ora)
c	Trattamento con HCl (1 ora) e H_2O_2 (1 ora)
d	Trattamento con acido acetico (1 ora) e H_2O_2 (1 ora)
e	Trattamento con HCl (1 ora) e H_2O_2 (24 ore)
f	Trattamento con acido acetico (1 ora) e H_2O_2 (24 ore)
g	Trattamento con H_2O_2 (24 ore)
h	Trattamento meccanico con vaglio 0.5 mm
i	Trattamento meccanico con vaglio 8 mm
j	Trattamento meccanico con vaglio 0.5 mm e H_2O_2 (24 ore)
k	Trattamento meccanico con vaglio 8 mm e H_2O_2 (24 ore)

Successivamente, le reti pulite sono state inserite in un forno a muffola a $T=170^{\circ}\text{C}$ per un'ora in atmosfera inerte in maniera tale da ottenere un materiale abbastanza denso per avere un buon processo di macinazione. Questo perché la bassa densità strutturale del PP NET potrebbe determinare delle difficoltà nella triturazione del campione, analogamente a quanto avviene con un materiale che in letteratura viene definito *fluffy*, ossia vaporoso, che impedisce alle lame del mulino un efficiente trascinamento contro lo statore e poi attraverso il vaglio [24].

3.3.2 Estrusione

Per la realizzazione dei provini stampati 3D, uno dei passi fondamentali è la fabbricazione del filamento di alimentazione. Per la produzione del filo si è utilizzato l'estrusore Next 1.0 Advanced Composer filament maker 350 della 3devo (figura 3.11).

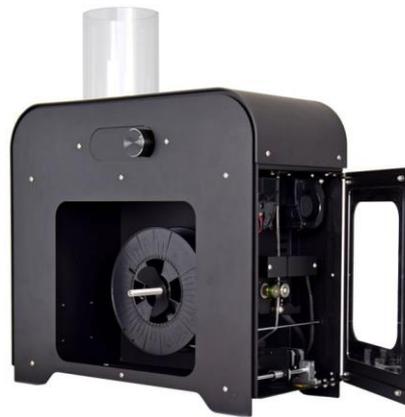


Figura 3.11 – L'estrusore Next 1.0 Advanced Composer filament maker 350 della 3devo.

Il sistema di funzionamento è quello di un estrusore monovite con alimentazione dall'alto del materiale. La vite ruota a velocità e temperature controllate e forza il materiale attraverso l'ugello riscaldato, all'uscita del quale viene subito raffreddato da un sistema di ventole. Il filo ottenuto viene stirato tramite un sistema di pulegge fino alla bobina di raccolta, in rotazione. A questa viene agganciato manualmente il filo che viene avvolto tramite un programma di *spooling* del pannello di controllo.

I parametri che si possono controllare nell'estrusore 3devo sono:

- *Profilo di temperatura*, suddiviso nelle 4 temperature impostate su tutta la lunghezza della vite tramite 4 relativi heater (H1, H2, H3, H4). Una temperatura troppo alta riduce il controllo sul diametro, mentre una temperatura bassa genera un filo rugoso con limitate velocità di estrusione.
- *Velocità di rotazione della vite*, v espressa in rpm, determina la portata di materiale estruso e quindi la produttività del nostro estrusore. Alte velocità rendono difficoltoso il controllo sul diametro.
- *FAN*, cioè la percentuale di funzionamento delle ventole di raffreddamento e conseguentemente della portata d'aria.

Il flusso d'aria generato dalle due ventole risulta essere ortogonale al filamento in uscita; tuttavia, dato l'elevato grado di cristallinità del PP, tale direzionalità del flusso di raffreddamento provoca un elevato ritiro del filamento in uscita, determinando l'ovalizzazione e l'instabilità dimensionale dello stesso. Ciò ha reso indispensabile un diffusore (figura 3.12), stampato da un modello CAD messo a disposizione della 3devo, che permettesse di rendere omogeneo il flusso d'aria riducendo il fenomeno della cristallizzazione direzionale.

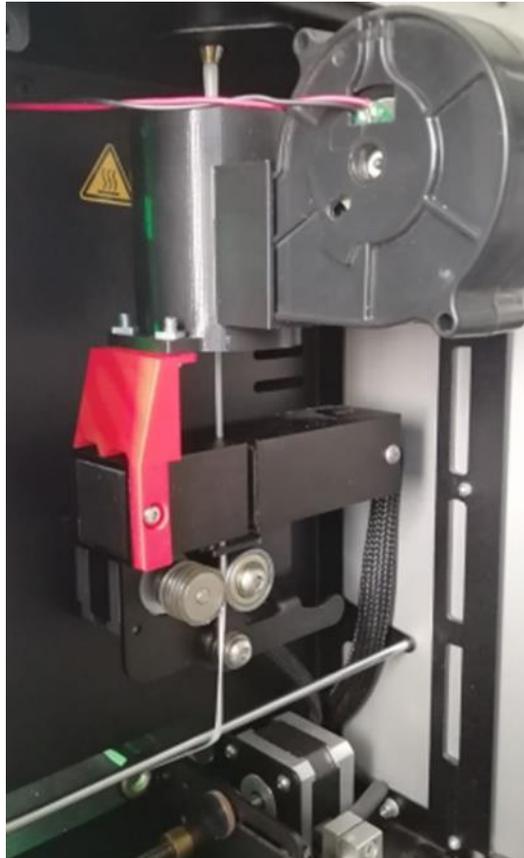


Figura 3.12 – Diffusore cilindrico per omogeneizzare il flusso d'aria di raffreddamento.

DevoVision

Il software DevoVision permette di monitorare in tempo reale l'estrusore 3devo, ottenendo al variare del tempo tutti i parametri di estrusione:

- *Heaters Combined*, monitora le variazioni di temperatura lungo la vite dell'estrusore;
- *Filament thickness and Extruder RPM & Current*, monitora la variazione di diametro (figura 3.13), la velocità e la corrente necessaria per la rotazione della vite;
- *Filament and Puller speed*, monitora i parametri di spooling relativi a volume, lunghezza, spire e diametro della bobina prodotta.

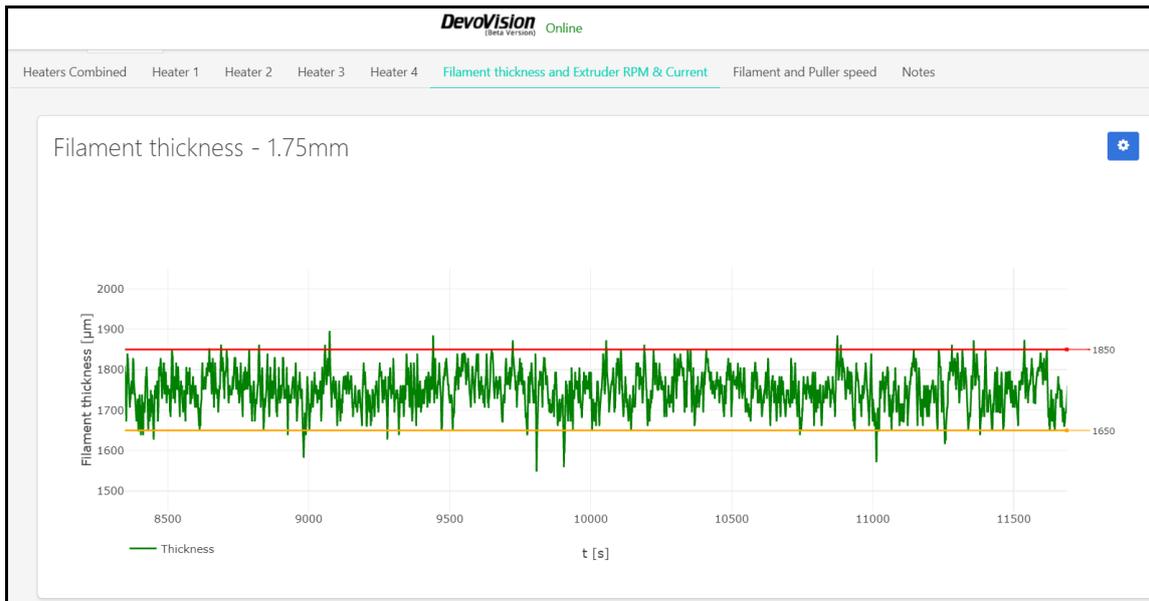


Figura 3.13 – Sezione del DevoVision relativa al diametro del filamento.

3.3.3 Stampa 3D

Stampante 3D – Ender Creality V3 Pro

A partire dal filamento ottimale ottenuto tramite processo estrusione, i modelli sono stati stampati in 3D utilizzando la stampante Ender Creality V3 Pro (figura 3.14) attorno alla quale è stata costruita una teca in plexiglass per mantenere la temperatura elevata e uniforme (figura 3.15) e consentire un miglioramento dei processi di stampa. La stampante è una stampante per hobbistica dedicata alla stampa di fili commerciali standard (PLA e ABS).



Figura 3.14 – Stampante Ender Creality V3 Pro.

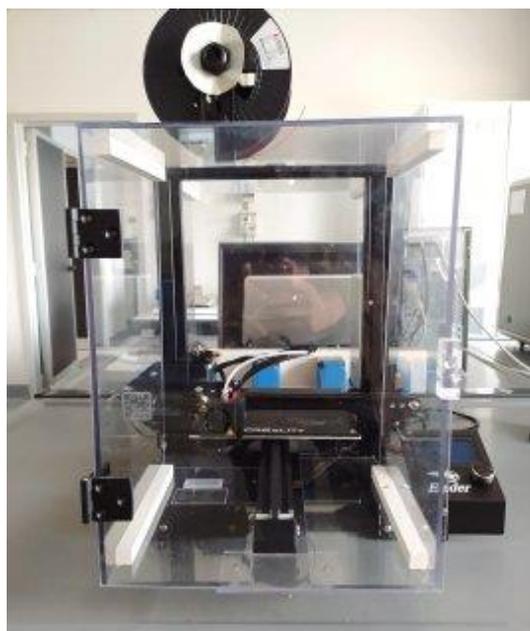


Figura 3.15 – Stampante EnderCreality V3 con la teca in plexiglass.

La Ender Creality è una stampante triassiale di ridotte dimensioni con spazio di lavoro di 220 x 220 x 250 mm. Lo strumento ha un piatto di stampa flessibile e rimovibile per facilitare l'estrazione del pezzo stampato e la pulizia. Il letto è ancorato magneticamente a un supporto che permette un livellamento semplice e un riscaldamento fino a 135°C (riscaldamento rapido fino a 110°C). È presente un pannello di controllo (figura 3.16) da cui eseguire le operazioni di comando disponibili nella stampante. In particolare:

- *Prepare* → *Move axis* regola la posizione di estrusore (assi X-Y) e piatto di stampa (Z);
- *Prepare* → *Disable steppers* permette la movimentazione manuale dei vari componenti della stampante;
- *Prepare* → *Preheat* imposta le condizioni di preriscaldamento della stampante;
- *Control* → *Temperature* permette di variare le temperature relative all'ugello (fino a T=260°C) e al bed (fino a T=135°C).
- *Print from TF* permette di selezionare il file .gcode dell'oggetto da stampare caricato nello strumento tramite una scheda micro-SD.



Figura 3.16 – Pannello di controllo della Ender Creality V3 Pro.

Il software usato per generare i file .gcode di stampa è l'Ultimaker Cura 4.7. A partire da un disegno CAD il programma permette di impostare tutti i parametri e le dimensioni di stampa. I modelli utilizzati per le stampe sono: un “bulloncino” (lato esagono e diametro foro 13 mm, altezza 9,1 mm) realizzato su Autodesk Fusion 360 (figura 3.17), e due provini, con dimensioni normate dall'ISO 527-2, a forma di osso di cane, utilizzati per le prove di trazione. Il provino grande fa riferimento a ISO 527-2 1A, quello piccolo ISO 527-2 1BA (figura 3.18).

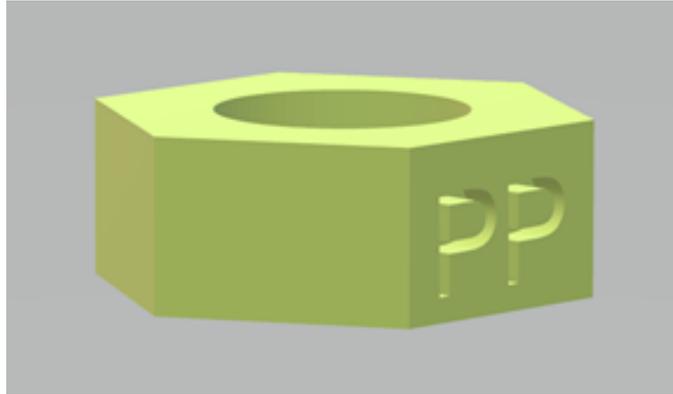


Figura 3.17 – Disegno CAD bulloncino realizzato su Fusion Autodesk 360.

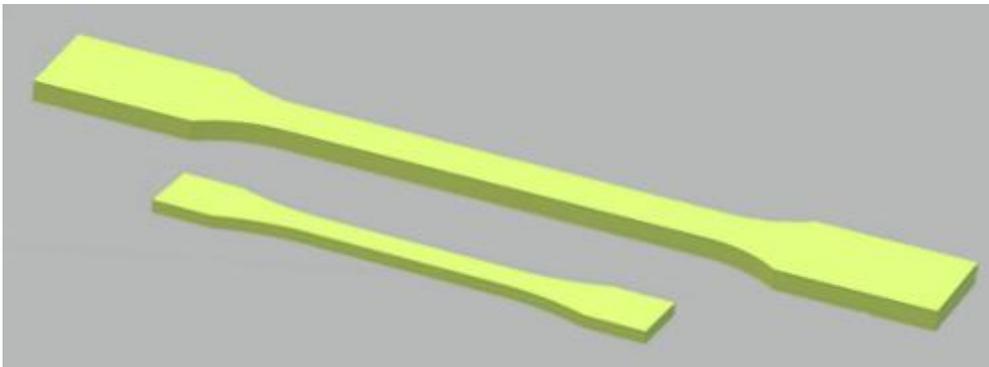


Figura 3.18 – Disegno CAD provini per le prove di trazione ISO 527-2.

La dimensione scelta per il provino è legata alla necessità di controllare l'insorgenza del fenomeno del warpage, al fine di assestare i parametri di stampa con il PP da rifiuto. Infatti, più è grande la dimensione dell'oggetto più risulta evidente e difficile controllare la deformazione [28]. Inoltre, sul bulloncino si è deciso di testare anche la possibilità di applicare una piccola etichetta identificativa del materiale con cui è stato prodotto l'oggetto per valutare se la stessa potesse essere stampata sulla sua superficie e facilitarne il successivo riciclo.

Nelle impostazioni del software (figura 3.19) si possono controllare i parametri del processo di stampa. In particolare:

- *Qualità* regola altezza e larghezza degli strati;

- *Riempimento* permette di gestire la densità e le varie tipologie di riempimento:
Densità di riempimento o *Infill* rappresenta la percentuale di riempimento;
Configurazione di riempimento o *Tipologia di Infill* rappresenta la configurazione con cui avviene il riempimento all'interno del pezzo stampato;
- *Velocità* regola la velocità di stampa delle varie parti del nostro modello:
v rappresenta la velocità di stampa impostata;
Distanza di retrazione rappresenta la lunghezza del materiale retratto;
Velocità di retrazione rappresenta la velocità del filamento durante il movimento di retrazione;
- *Materiale* gestisce la temperatura e il flusso di materiale durante la stampa:
T_{nozzle} rappresenta la temperatura di stampa, cioè la temperatura raggiunta dall'ugello;
T_{bed} rappresenta la temperatura del piatto di stampa;
Flusso determina la compensazione del flusso regolando la quantità di materiale estruso;
Flusso strato iniziale determina la compensazione del flusso per il primo strato;
- *Raffreddamento* regola la velocità della ventola:
FAN rappresenta la percentuale di ventola impostata.

Qualità			Riempimento		
Altezza dello strato	0.2	mm	Densità del riempimento	10	%
Altezza dello strato iniziale	0.2	mm	Distanza tra le linee di riempimento	18.0	mm
Larghezza della linea	0.6	mm	Configurazione di riempimento	Cubo	
Larghezza delle linee perimetrali	0.6	mm	Materiale		
Larghezza delle linee della parete esterna	0.6	mm	Temperatura di stampa	270	°C
Larghezza delle linee della parete interna	0.6	mm	Temperatura di stampa Strato iniziale	270	°C
Larghezza delle linee superiore/inferiore	0.6	mm	Temperatura di stampa iniziale	270	°C
Larghezza delle linee di riempimento	0.6	mm	Temperatura di stampa finale	270	°C
Velocità			Temperatura piano di stampa	80	°C
Velocità di stampa	65.0	mm/s	Temperatura piano di stampa Strato iniziale	80	°C
Velocità di riempimento	65.0	mm/s	Flusso	100	%
Velocità di stampa della parete	32.5	mm/s	Flusso della parete	100	%
Velocità di stampa della parete esterna	32.5	mm/s	Flusso della parete esterna	100	%
Velocità di stampa della parete interna	32.5	mm/s	Raffreddamento		
Velocità di stampa dell...rti superiore/inferiore	32.5	mm/s	Abilitazione raffreddamento stampa	<input checked="" type="checkbox"/>	
Velocità degli spostamenti	162.5	mm/s	Velocità della ventola	100.0	%
Velocità di stampa dello strato iniziale	20.0	mm/s	Velocità regolare della ventola	100.0	%
Velocità di stampa strato iniziale	20.0	mm/s	Velocità massima della ventola	100.0	%
Velocità di spostamento dello strato in'ziale	100.0	mm/s			

Figura 3.19 – Principali impostazioni di stampa del software Ultimaker Cura 4.7.

Dalla schermata principale (figura 3.20), Ultimaker Cura permette di ottenere una anteprima di stampa (figura 3.21) in cui è possibile vedere come verrà costruito il modello layer by layer. Le diverse colorazioni corrispondono a un diverso riempimento, dunque a diverse velocità di stampa.

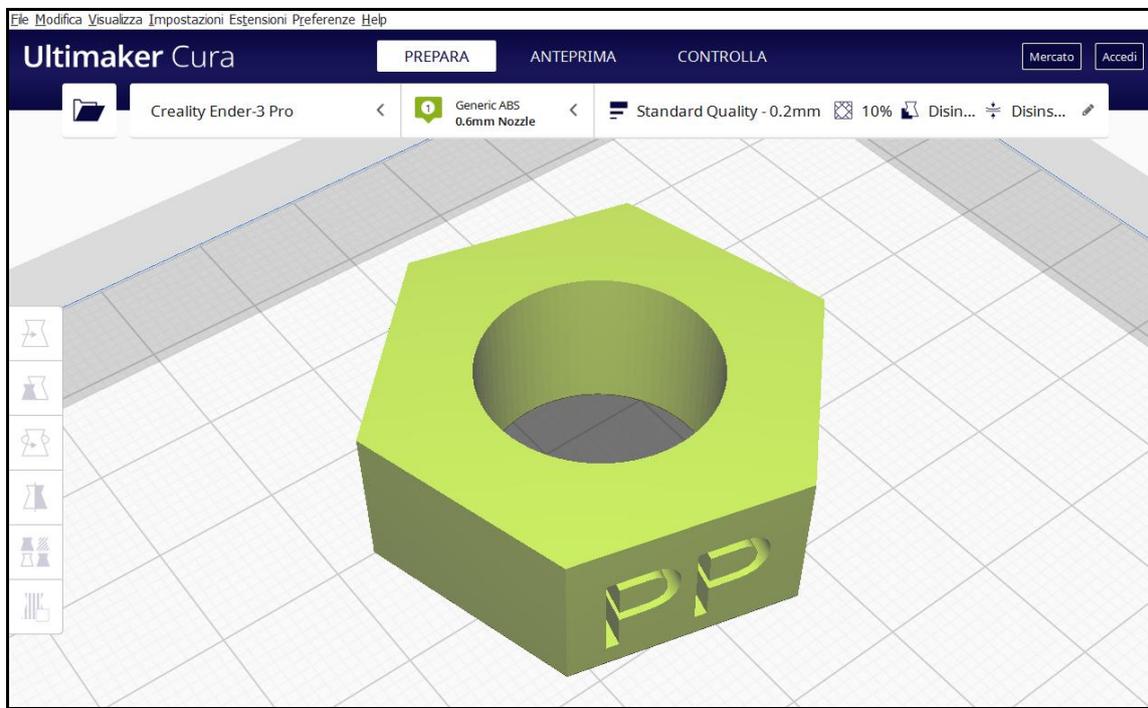


Figura 3.20 – Schermata principale Ultimaker Cura 4.7.

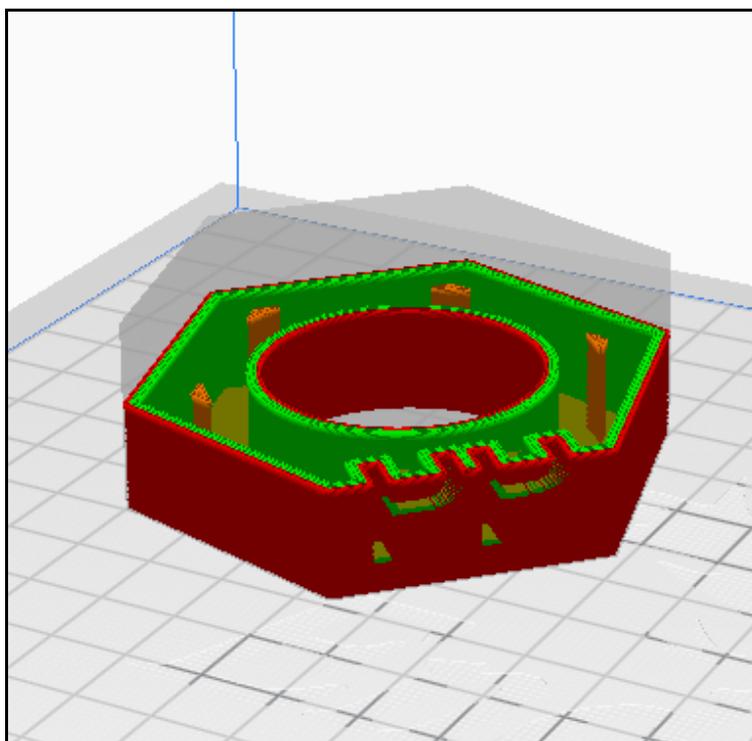


Figura 3.21 – Anteprima della deposizione layer by layer.

4. Risultati e discussione

4.1 PP CENTAUR

La caratterizzazione e la stampa del PP Centaur hanno permesso di ottenere una serie di indicazioni preliminari sul polipropilene.

4.1.1 Analisi FTIR-ATR

L'analisi FTIR-ATR ha permesso di individuare, in maniera qualitativa, la possibile presenza di altre specie oltre il PP all'interno del Centaur. Confrontando gli spettri generati con le sostanze note presenti in libreria è stato possibile ottenere il match fra il campione in analisi e i dati in letteratura grazie alla valutazione delle lunghezze d'onda a cui avvengono lo stiramento dei legami (*stretching*, definito come ν) o la deformazione dell'angolo di legame (*bending*, δ). In figura 4.1, è stato riportato lo spettro FTIR-ATR del PP Centaur, in cui i picchi principali sono riconducibili a particolari gruppi funzionali con lunghezza d'onda:

- 2948 cm^{-1} per il ν CH₃ asimmetrico;
- 2917 cm^{-1} per il ν CH₂ asimmetrico;
- 2864 cm^{-1} per il ν CH₂ simmetrico;
- 2837 cm^{-1} per il ν CH₂ simmetrico;
- 1456 cm^{-1} per il δ CH₃ asimmetrico, δ CH₂ asimmetrico;
- 1375 cm^{-1} per il δ CH₃ simmetrico, δ CH, ν CC.

La presenza di picchi associabili ai soli gruppi CH₃, CH₂ e CH evidenzia che l'unica specie rilevabile nel PP Centaur è il polipropilene (figura 4.2).

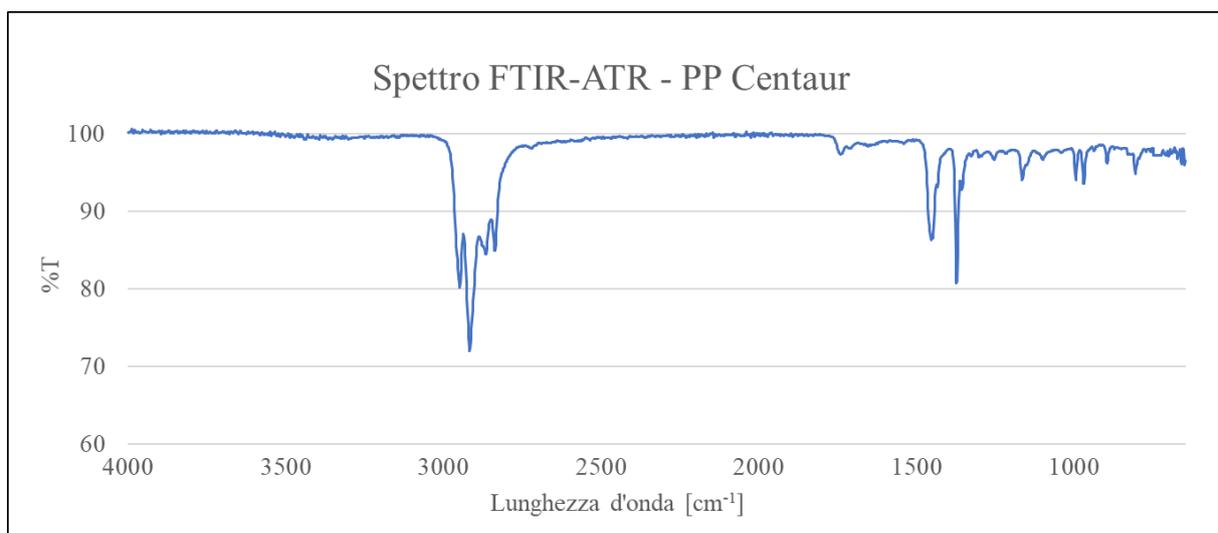


Figura 4.1 – Spettro del PP Centaur ottenuto tramite analisi FTIR-ATR.

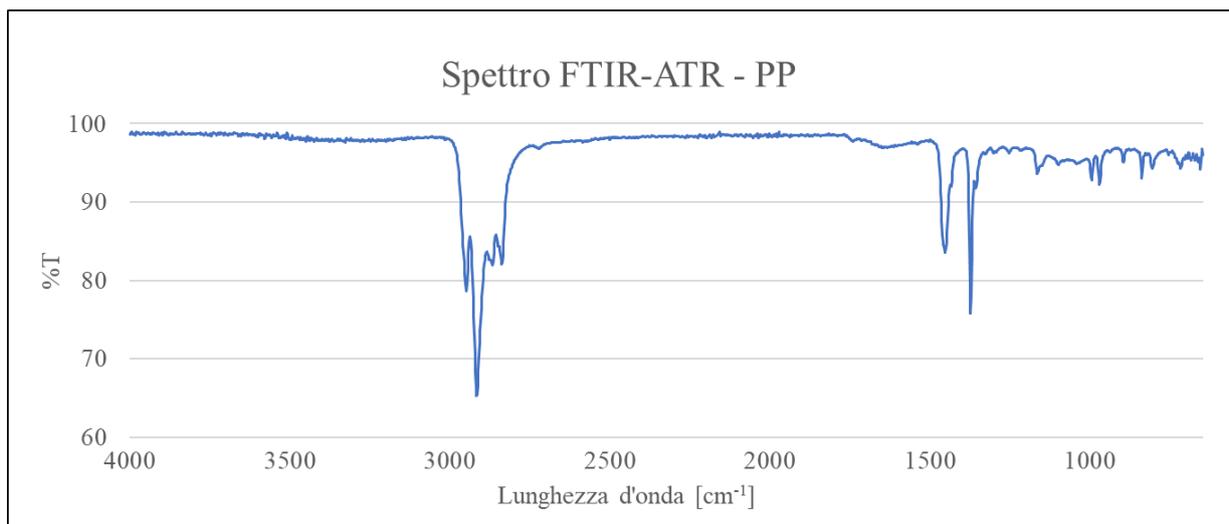


Figura 4.2 – Spettro del PP vergine ottenuto tramite analisi FTIR-ATR.

4.1.2 Analisi termica TG/DSC

L'analisi TG/DSC del PP Centaur ha permesso di ricavare un grafico (figura 4.3) in cui è possibile leggere T_m , Q_m , $T_{pk,degr}$, Q_{degr} e T_{onset} .

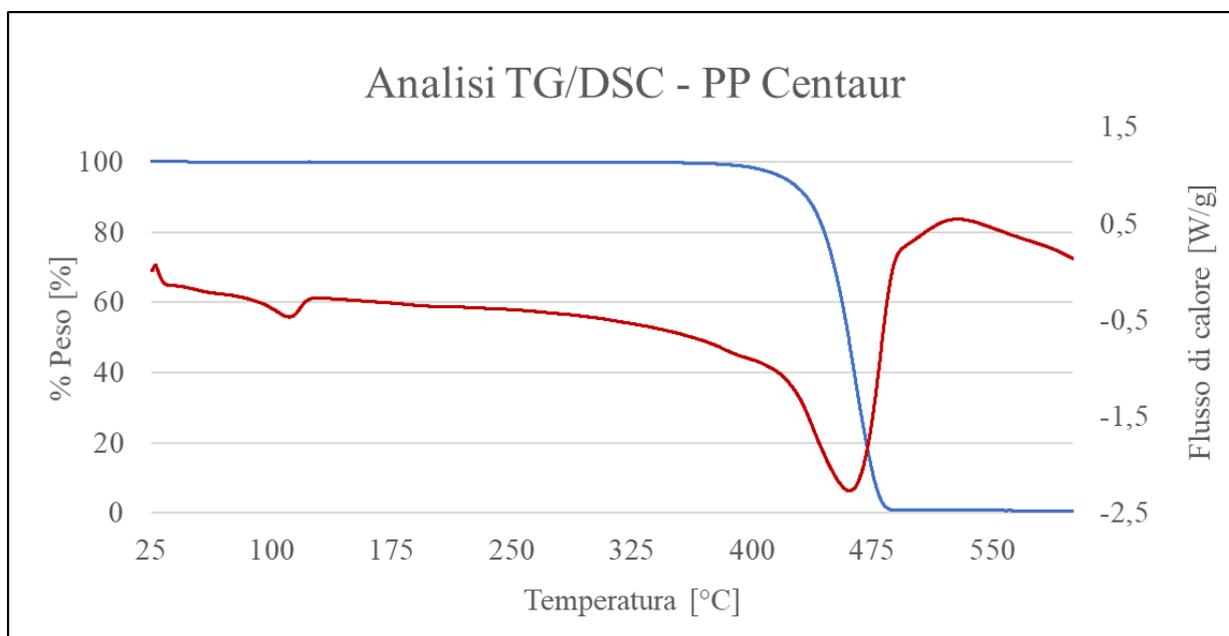


Figura 4.3 – Grafico analisi termica TG/DSC del PP Centaur.

Nella tabella 4.1 sono riportati i risultati dell'analisi termica del PP Centaur, ottenuti tramite l'elaboratore dati dello strumento che ha permesso di integrare i picchi e individuare le temperature a cui si ha il massimo valore di assorbimento.

Tabella 4.1 – Risultati analisi termica TG/DSC del PP Centaur.

T_m [°C]	Q_m [J/g]	$T_{pk,degr}$ [°C]	Q_{degr} [J/g]	T_{onset} [°C]
107.5	27.9	455.8	617.6	342.4

L'analisi TG/DSC del PP Centaur evidenzia una temperatura di fusione pari a 107.5°C, un valore molto inferiore rispetto ai dati presenti in letteratura per il polipropilene ($T_m=165^\circ\text{C}$). Il PP Centaur mostra tutte le caratteristiche di un racoPP, copolimero statico (random) del PP, che rispetto a un PP omopolimero presenta minore T_m , minore rigidità e una evidente trasparenza [41].

4.1.3 Stampa 3D

Per la prova di stampa 3D sono state impostati i parametri operativi del PP Centaur riportati nella scheda tecnica del materiale (tabella 4.2).

Tabella 4.2 – Parametri operativi impiegati per la stampa 3D del PP Centaur.

T_{NOZZLE} [°C]	T_{BED} [°C]	v [rpm]	FAN [%]	Infill [%]	Tipologia di Infill
220	60	60	50	20	Concentrico

Il bulloncino stampato con questi parametri (figura 4.4) ha mostrato una buona stabilità dimensionale, in esso infatti è stato possibile stampare, senza una perdita di definizione sul modellino anche l'etichetta "PP". L'oggetto si presenta compatto e senza distorsioni; tuttavia, nello stesso si riesce a notare una deposizione non ottimale dei layer. Ulteriori studi potrebbero essere condotti per analizzare l'effetto della temperatura dell'ugello e del piatto di stampa con percentuali di FAN variabile, così da poter ottimizzare sia le pareti del modello, sia i primi strati che risultano leggermente dilatati.



Figura 4.4 – Bulloncino stampato con il filamento di PP Centaur.

4.2 PP PLENE T15

La caratterizzazione e la stampa del PP PLene T15 hanno permesso di ottenere una serie di considerazioni preliminari sul polipropilene.

4.2.1 Analisi FTIR-ATR

L'analisi FTIR-ATR ha permesso di identificare i polimeri presenti nel PP PLene T15 confrontando le lunghezze d'onda dei picchi presenti in letteratura con quelli rilevati negli spettri del campione (figura 4.5):

- 3677 cm^{-1} per il δ Si-OH;
- 2950 cm^{-1} per il ν CH₃ asimmetrico;
- 2917 cm^{-1} per il ν CH₂ asimmetrico;
- 2850 cm^{-1} per il ν CH₂ simmetrico;
- 1456 cm^{-1} per il δ CH₂ simmetrico;
- 1375 cm^{-1} per il δ CH₃ simmetrico, δ CH, ν CC;
- 1014 cm^{-1} per lo ν Si-O-Si (legame silossanico);
- 669 cm^{-1} per la δ Si-O-Mg.

La presenza dei picchi del CH₃ (ν asimmetrico 2950 cm^{-1} e δ simmetrico 1375 cm^{-1}), CH₂ (ν asimmetrico 2917 cm^{-1}), CH (δ 1375 cm^{-1}) e CC (ν 1375 cm^{-1}) è relativa alla presenza del polipropilene (PP). La presenza dei picchi del CH₂ (ν simmetrico 2850 cm^{-1} e δ simmetrico 1456 cm^{-1}) potrebbe essere relativa alla presenza del polietilene (PE) (figura 4.6).

La presenza dei picchi di SiOH (δ 3677 cm^{-1}), del legame silossanico Si-O-Si (ν 1014 cm^{-1}) e Si-O-Mg (δ 669 cm^{-1}) potrebbe essere relativa alla presenza del talco (figura 4.7).

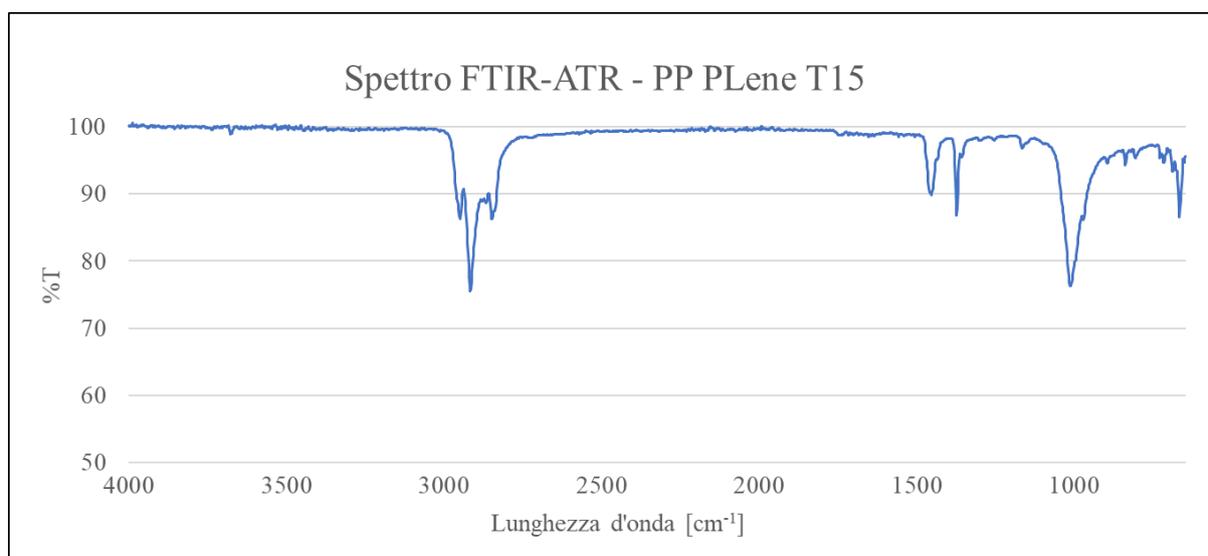


Figura 4.5 – Spettro del PP PLene T15 ottenuto tramite analisi FTIR-ATR.

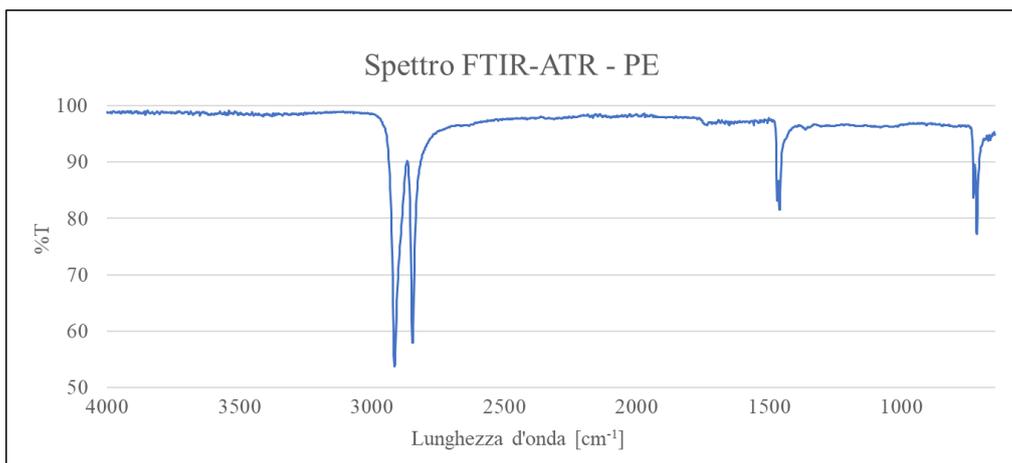


Figura 4.6 – Spettro del PE vergine ottenuto tramite analisi FTIR-ATR.

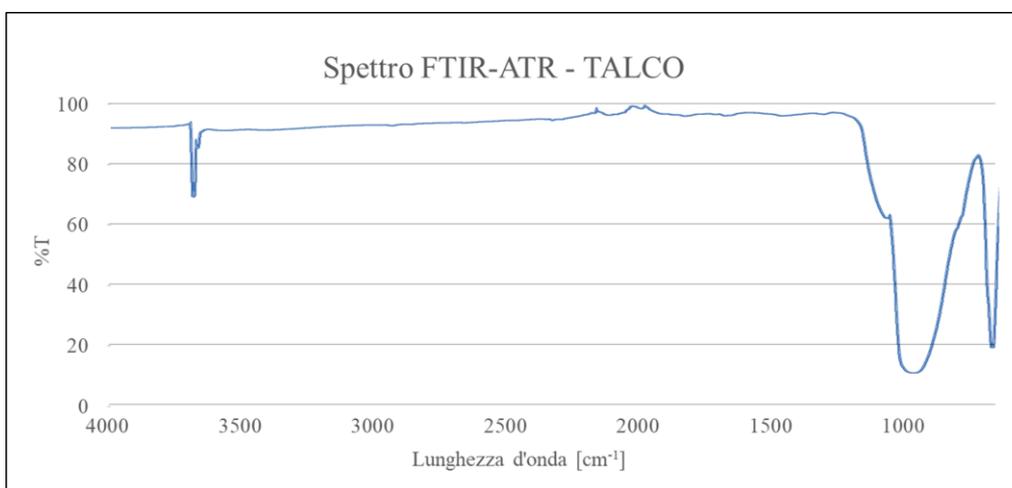


Figura 4.7 – Spettro del talco utilizzato nel PP come additivo.

4.2.2 Analisi termica TG/DSC e analisi immediata

Mediante l'analisi TG/DSC del PP PLene T15 è stato possibile ricavare i grafici rappresentativi del comportamento termico del materiale (figura 4.8). In particolar modo, lo studio dell'analisi termica svolta ha permesso di ricavare i dati di T_m e Q_m dei polimeri di cui sono costituiti i campioni, consentendo la loro precisa identificazione mediante confronto con i dati presenti in letteratura. Nella tabella 4.3 sono riportati i risultati ottenuti dall'analisi TG/DSC ed elaborati tramite il software dello strumento.

Tabella 4.3 – Risultati analisi termica TG/DSC del PP PLene T15.

T_{m1} [°C]	Q_{m1} [J/g]	T_{m2} [°C]	Q_{m2} [J/g]	$T_{pk,degr}$ [°C]	Q_{degr} [J/g]	T_{onset} [°C]
128.1	7.2	170.6	40.7	456.4	668.2	358.6

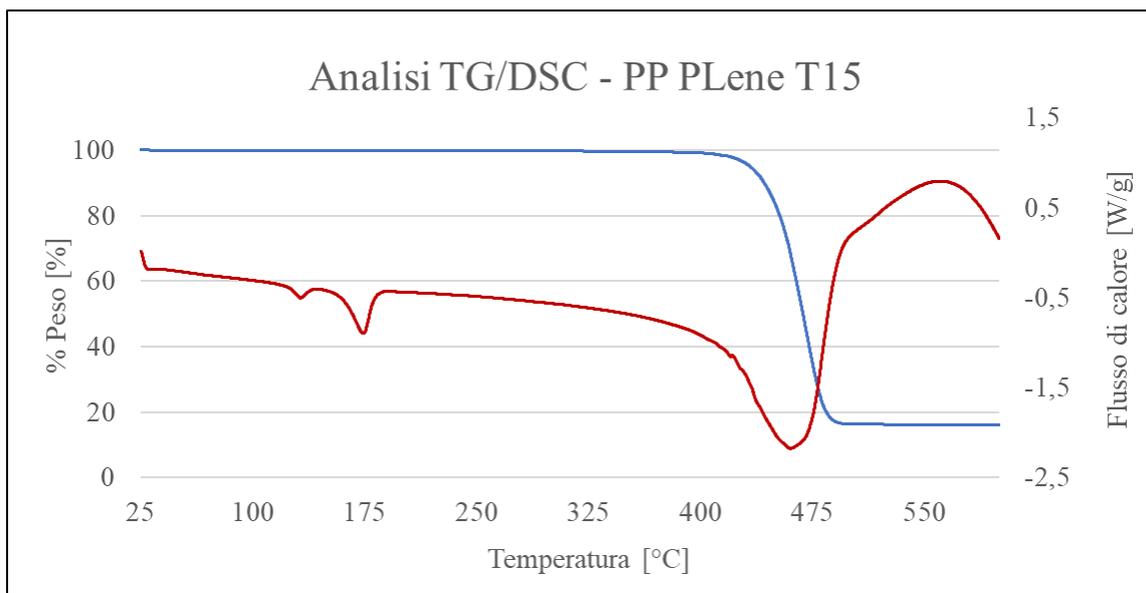


Figura 4.8 – Grafico analisi termica TG/DSC del PP PLene T15.

I valori delle temperature di fusione hanno confermato la presenza di PP e PE all'interno del polimero. Infatti, i grafici evidenziano due differenti picchi di fusione: uno relativo al PE con $T_m = 130^\circ\text{C}$ e uno al PP con $T_m = 165^\circ\text{C}$. Come già detto, le particelle di PE disperse nel PP migliorano la risposta reologica e la cristallizzazione del polimero, aumentandone lo stress di allungamento.

I risultati ottenuti dall'analisi immediata dei campioni di PP PLene T15 sono riportati nella figura 4.9 e nella tabella 4.4. Tramite questa analisi è stato possibile determinare il quantitativo di cenere dei campioni, relativo alla percentuale di additivo presente pari allo 14.38 %. Visto il quantitativo presente e i picchi caratteristici ottenuti dall'analisi FTIR-ATR, molto probabilmente l'additivo utilizzato è il talco, utilizzato generalmente nel PP per migliorarne l'economicità e le proprietà meccaniche e reologiche.

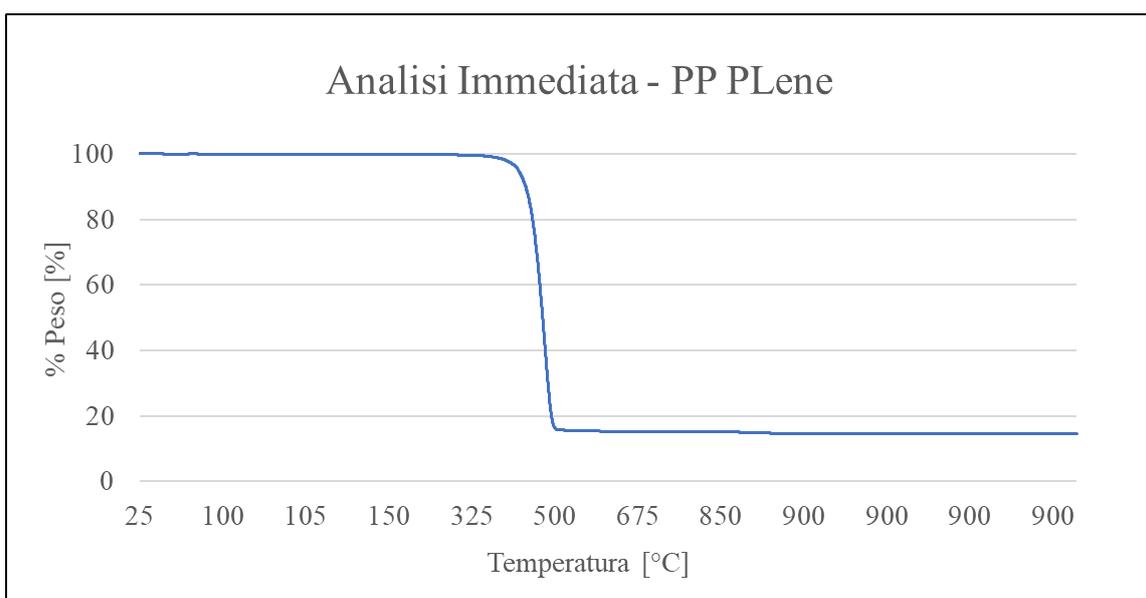


Figura 4.9 – Grafico analisi immediata del PP PLene T15.

Tabella 4.4 – Risultati analisi immediata del PP PLene T15.

Umidità [%]	Solidi volatili [%]	C fisso [%]	Ceneri [%]
0.12	85.35	0.15	14.38

4.2.3 Stampa 3D

Rispetto al PP Centaur, la scheda tecnica per il PP PLene T15 riporta un range di temperatura più elevato all'ugello. In considerazione della T_m più elevate rispetto al Centaur si è deciso di aumentare la T_{bed} e disabilitare il FAN per minimizzare fenomeni di deformazione derivanti dall'elevato grado di cristallinità del PP. Nella tabella 4.5 sono espressi i parametri operativi impiegati per la stampa 3D del PP PLene T15.

Tabella 4.5 – Parametri operativi impiegati per la stampa 3D del PP PLene T15.

T_{NOZZLE} [°C]	T_{BED} [°C]	v [rpm]	FAN [%]	Infill [%]	Tipologia di Infill
220	95	60	0	20	Concentrico

Il bulloncino stampato con il filamento di PP PLene T15 (figura 4.10) si presenta compatto e senza distorsioni, mostrando una buona stabilità dimensionale. Rispetto al PP Centaur è evidente una migliore deposizione layer by layer e conferma l'ottima definizione che ha reso possibile stampare modellino l'etichetta "PP". Ulteriori studi potrebbero esser condotti per variare i diversi parametri al fine di ottimizzare il provino.

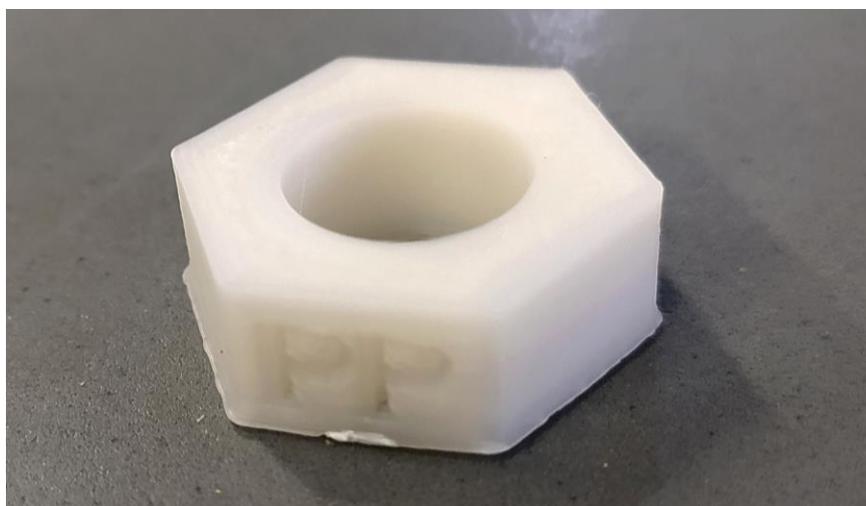


Figura 4.10 – Bulloncino stampato con il filamento di PP PLene T15.

4.3 PP INEOS 500-GA20

L'estrusione e la stampa del PP INEOS 500-GA20 ha permesso di ottenere dei parametri di processo propedeutici a comprendere alcune delle caratteristiche di un polipropilene commerciale ad alta fluidità in relazione al successivo impiego del PP RAEE e PP NET. Il PP INEOS pur essendo un polipropilene commerciale con una granulometria ottimale, presenta infatti un valore dell'MFI di 17-23 g/10 min, un range di fluidità che è indice della bassa estrudibilità del materiale. Infatti, per estrudere un filamento con ottime proprietà, stabilità dimensionale e stampabilità, è necessario che il materiale abbia MFI in un range di 5-15 g/10 min. Le prove di riciclo meccanico sul 500-GA20, dunque, indicano le possibili criticità di fabbricazione e stampa del polipropilene e dei materiali ad alta fluidità.

4.3.1 Analisi FTIR-ATR

L'analisi FTIR-ATR ha permesso di individuare, in maniera qualitativa, la possibile presenza di altre specie oltre il PP all'interno dell'INEOS 500-GA20.

In figura 4.11, è stato riportato lo spettro FTIR-ATR del PP INEOS 500-GA20, in cui i picchi principali sono riconducibili a particolari gruppi funzionali con lunghezza d'onda:

- 2948 cm^{-1} per il ν CH₃ asimmetrico;
- 2917 cm^{-1} per il ν CH₂ asimmetrico;
- 2866 cm^{-1} per il ν CH₂ simmetrico;
- 2838 cm^{-1} per il ν CH₂ simmetrico;
- 1456 cm^{-1} per il δ CH₃ asimmetrico, δ CH₂ asimmetrico;
- 1375 cm^{-1} per il δ CH₃ simmetrico, δ CH, ν CC.

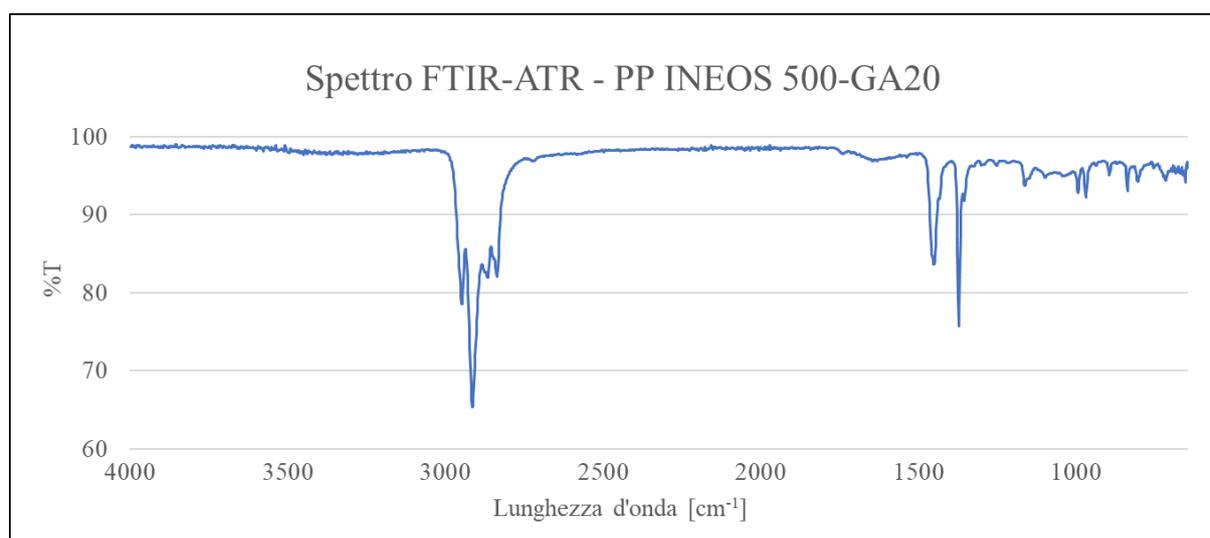


Figura 4.11 – Spettro del PP INEOS 500-GA20 ottenuto tramite analisi FTIR-ATR.

La presenza di picchi associabili ai soli gruppi CH₃, CH₂ e CH evidenzia che l'unica specie rilevabile nel PP INEOS 500-GA20 è il polipropilene. Questo sembra essere in disaccordo con la scheda tecnica del materiale che evidenzia che il pellet è costituito da un copolimero (di composizione sconosciuta), cioè una macromolecola la cui catena polimerica contiene unità ripetitive di due o più specie differenti.

4.3.2 Analisi termica TG/DSC

L'analisi TG/DSC ha permesso di ricavare un grafico (figura 4.12) in cui è possibile leggere le temperature (T_m) e il calore di fusione (Q_m), la temperatura di picco ($T_{pk,degr}$) e il calore di degradazione (Q_{degr}) e la temperatura di onset (T_{onset}), cioè la temperatura a partire dalla quale avviene il processo degradativo.

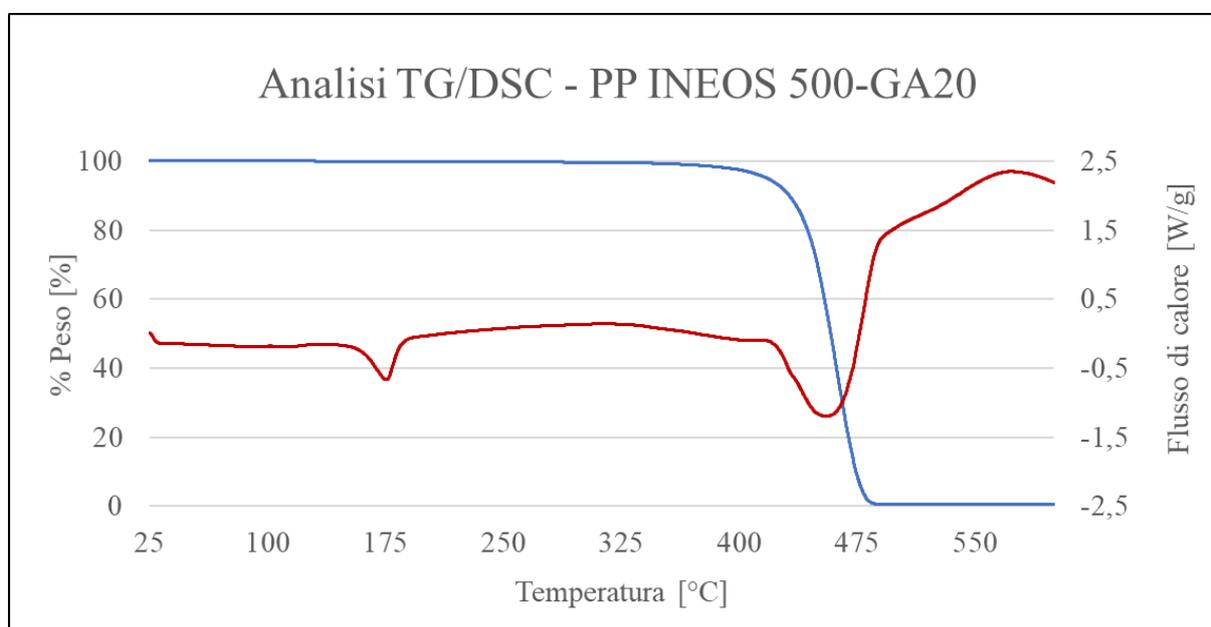


Figura 4.12 – Grafico analisi termica TG/DSC del PP INEOS 500-GA20.

Nella tabella 4.6 sono riportati i risultati dell'analisi termica del PP INEOS 500-GA20, ottenuti tramite l'elaboratore dati dello strumento che ha permesso di integrare i picchi e individuare le temperature a cui si ha il massimo valore di assorbimento.

Tabella 4.6 – Risultati analisi termica TG/DSC del PP INEOS 500-GA20.

T_m [°C]	Q_m [J/g]	$T_{pk,degr}$ [°C]	Q_{degr} [J/g]	T_{onset} [°C]
173.0 ± 0.4	61.6 ± 0.1	450.7 ± 1.7	532.2 ± 58.1	314.0 ± 1.1

L'analisi TG/DSC ha confermato che l'unica specie presente nei pellet INEOS 500-GA20 è il PP, in quanto è riscontrabile soltanto un picco di assorbimento relativo alla fusione del materiale. Quest'ultima avviene a una temperatura di 173°C, un valore in linea con i dati presenti in letteratura per il polipropilene.

4.3.3 Estrusione

Non conoscendo i parametri operativi ottimali per l'estrusione del PP INEOS, si è deciso di operare impostando la stessa temperatura per tutte e quattro le zone dell'estrusore e di variare questa temperatura di pochi gradi alla volta, garantendo un tempo di estrusione pari a 20 minuti per ogni prova, osservando il processo di filatura durante il test ed eventuali variazioni di diametro, fino ad ottenere un filo di qualità visiva soddisfacente (liscio e sufficientemente circolare), per poi aggiustare gradualmente le temperature delle singole zone, il FAN e la velocità della vite, al fine di ottenere una buona regolarità nel diametro. Nella tabella 4.7 sono mostrati i parametri operativi delle prove di estrusione del PP INEOS 500-GA20.

Tabella 4.7 - Parametri operativi impiegati nelle prove di estrusione di PP INEOS 500-GA20.

Test	H4 [°C]	H3 [°C]	H2 [°C]	H1 [°C]	FAN [%]	v [rpm]
1	180	180	180	180	5	5
2	170	169	168	167	22	4
3	170	168	166	166	18	3
4	172	170	168	166	15	2.7

Con il test 1 è stato riscontrato il problema del die swelling, per cui si ha un rigonfiamento dell'estruso allo sbocco dell'ugello a causa del comportamento viscoelastico del materiale. I materiali polimerici, infatti, possono manifestare un recupero parziale della forma e del volume che presentavano prima del passaggio in ugello (figura 4.13 e 4.14).

Per minimizzare questo effetto è necessario che il materiale "dimentichi" la forma iniziale. Per far ciò bisogna aumentare il tempo di percorrenza del polimero nella camera riscaldata, diminuendo le velocità di rotazione della vite o aumentando la viscosità del materiale. Proprio a causa della sua alta fluidità (attestata dall'elevato MFI) il PP INEOS presenta evidentemente questo fenomeno.

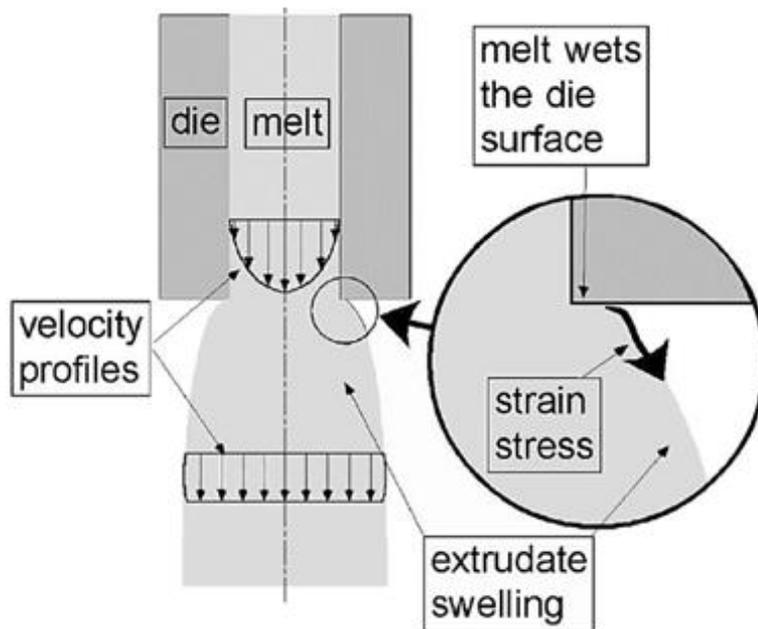


Figura 4.13 – Schema del fenomeno del die swelling.

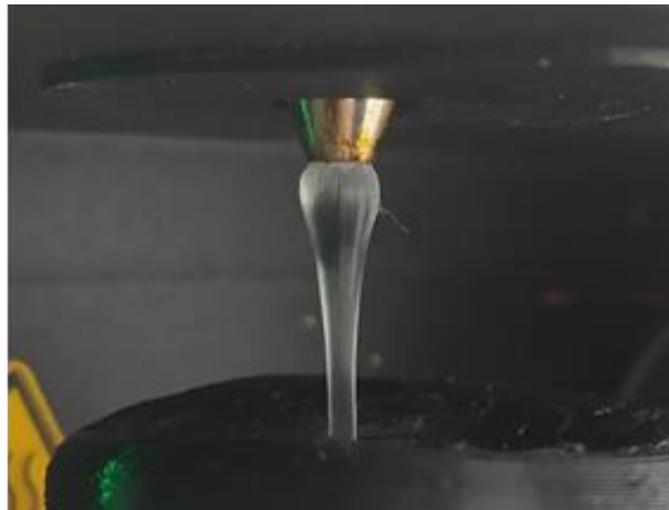


Figura 4.14 – Fenomeno del die swelling nell'estrusione del PP INEOS 500-GA20.

Dunque, per diminuire il die swelling, nel test 2 sono state diminuite la velocità della vite e le temperature, e poi aumentata la percentuale di utilizzo della ventola (FAN) per stabilizzare il filamento in estrusione. Si è ottenuto un flusso dell'estruso più omogeneo, ma il filamento presentava una leggera ovalizzazione determinata dalla cristallinità del PP. Quest'ultima dipende, come già detto, dal raffreddamento che genera un ritiro direzionale del materiale. Per minimizzare l'ovalizzazione, nel test 3 è stato necessario ridurre il FAN e al tempo stesso le temperature e la velocità per stabilizzare l'estruso. Il filamento ottenuto ha mostrato una buona stabilità dimensionale, tuttavia presentava, soprattutto in superficie, alcuni granuli non perfettamente fusi che portavano a una variazione locale dello spessore. Dunque, nel test 4 è stato ottimizzato il filamento abbassando il FAN e la velocità e aumentando le temperature per facilitare la fusione del materiale. Con tali condizioni è stato così avviato l'avvolgimento del filamento in bobina (figura 4.15) tramite la funzione di spooling del 3devo.



Figura 4.15 – Bobina del filamento di PP INEOS 500GA-20 ottenuto con i parametri del test 4.

Il software DevoVision ha permesso di monitorare i parametri di estrusione. Con i dati ottenuti è stato possibile elaborare il volume e la lunghezza del filo prodotto rispetto al tempo (4.16) e l'andamento reale delle temperature (figura 4.17) e del diametro (figura 4.18).

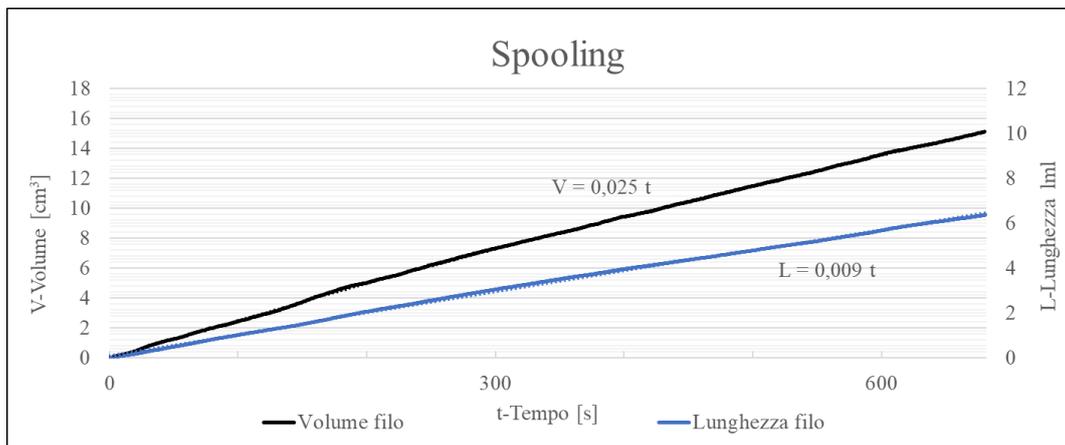


Figura 4.16 – Volume e lunghezza del filo prodotto rispetto al tempo per il PP INEOS 500-GA20.

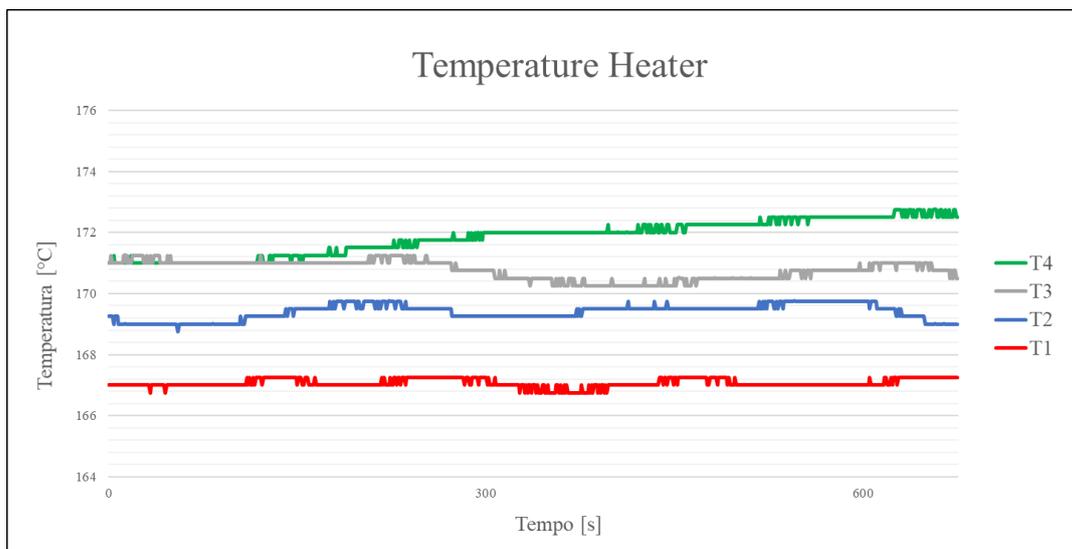


Figura 4.17 – Andamento reale delle temperature degli heaters impostate per il PP INEOS 500-GA20.

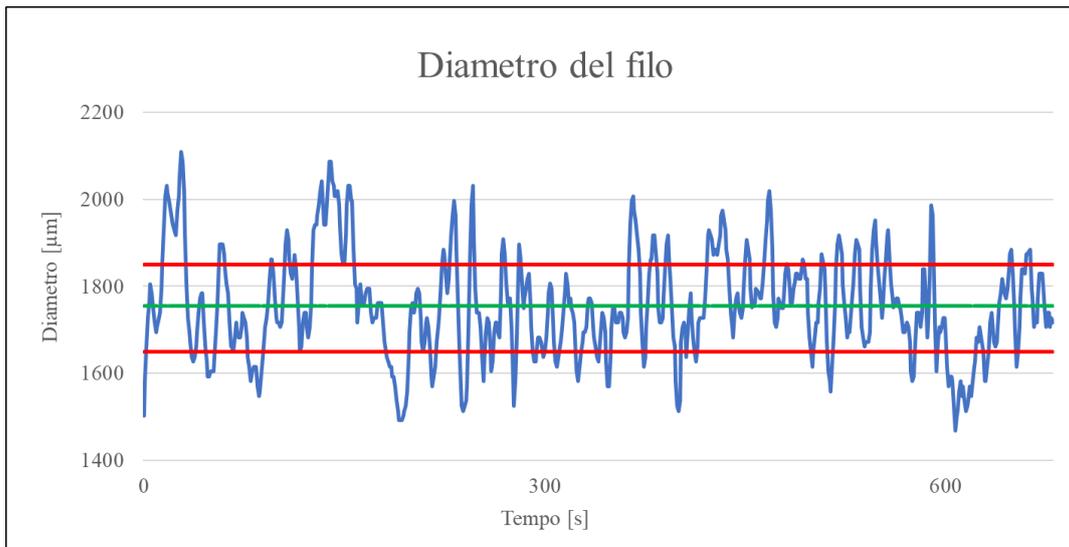


Figura 4.18 – Andamento del diametro per il PP INEOS 500-GA20.

L’elaborazione dei dati ha inoltre fornito un diametro medio del filamento prodotto pari a 1.76 mm, che è prossimo a quello standard impostato dallo strumento (1.75 mm). La deviazione standard calcolata, invece, ha un valore di 0.15 mm, che è molto maggiore della tolleranza dimensionale dei filamenti commerciali di ± 0.05 mm. Infatti, il DevoVision evidenzia un valore della tolleranza dimensionale del diametro di ± 0.10 mm e questo conferma che il filo presenta una variabilità nel diametro prodotto superiore rispetto a quella di un omologo commerciale. Nella tabella 4.8 si riportano i parametri ottenuti nel test 4.

Tabella 4.8 – Parametri ottenuti nel test 4 di estrusione del PP INEOS 500-GA20.

Parametri del filamento estruso	
Diametro medio	1.76 mm
Deviazione standard	0.15 mm
Lunghezza/s	9 mm/s
Volume/s	25 mm ³ /s

Data la superficie liscia del filamento e una discreta regolarità del diametro medio, si è deciso di testarne la stampabilità realizzando il provino. Infatti, dato che la deviazione standard potrebbe determinare delle possibili variazioni dimensionali locali, che durante la stampa possono bloccare l’ugello e arrestare il processo stesso, risulta necessario verificare se questo effettivamente accade mediante delle prove dedicate.

4.3.4 Stampa 3D

A partire dalle considerazioni teoriche generali per il PP, utilizzando un ugello di 0.6 mm, sono stati impostati i parametri operativi di stampa presenti nella tabella 4.9.

Tabella 4.9 – Parametri operativi impiegati per la stampa 3D del PP INEOS 500-GA20.

T _{NOZZLE} [°C]	T _{BED} [°C]	v [rpm]	FAN [%]	Infill [%]	Tipologia di Infill
250	110	60	0	20	Griglia

Il bulloncino stampato con questi parametri (figura 4.19) ha mostrato una buona stabilità dimensionale, in esso infatti è stato possibile stampare, senza una perdita di definizione sul modellino anche l’etichetta “PP”. L’oggetto si presenta compatto e senza distorsioni; tuttavia, nello stesso si riescono a individuare tutte le linee di deposizione dei vari layer, che è possibile correlare ad una non ottimale adesione degli strati.



Figura 4.19 – Bulloncino stampato con il filamento di PP INEOS 500-GA20.

4.3.5 Considerazioni finali

Il filamento PP INEOS 500-GA20 estruso con il 3devo è risultato idoneo alla stampa di un piccolo bullone con etichetta. Il filo, infatti, ha mostrato un valore medio del diametro, molto prossimo a quello di un prodotto commerciale. Durante la realizzazione del provino il processo di stampa non si è mai bloccato.

Tuttavia, l’alto valore della deviazione standard non permette di escludere a priori la possibilità che variazioni locali del diametro possano arrestare un processo di stampa più duraturo (ad esempio destinato alla produzione di un oggetto più grande). Tale condizione andrebbe comunque testata. Il risultato è comunque positivo considerando che il PP INEOS è un materiale ad alta fluidità utilizzato principalmente nello stampaggio a iniezione e dunque teoricamente non adatto a un processo di additive manufacturing.

4.4 PP RAEE

4.4.1 Analisi FTIR-ATR

L'analisi spettroscopica FTIR-ATR ha permesso di rilevare le specie presenti nel campione selezionato. Analogamente a quanto riscontrato per i PP commerciali, lo spettro del RAEE mostra i picchi caratteristici del polipropilene:

- 2951 cm^{-1} per il ν CH₃ asimmetrico;
- 2916 cm^{-1} per il ν CH₂ asimmetrico;
- 2870 cm^{-1} per il ν CH₂ simmetrico;
- 2840 cm^{-1} per il ν CH₂ simmetrico;
- 1454 cm^{-1} per il δ CH₃ asimmetrico, δ CH₂ asimmetrico;
- 1372 cm^{-1} per il δ CH₃ simmetrico, δ CH, ν CC.

Oltre questi picchi relativi al PP, lo spettro ha mostrato la presenza dei seguenti picchi caratteristici riconducibili al talco:

- 3675 cm^{-1} per la vibrazione del legame Si-OH;
- 963 cm^{-1} per lo stretching del legame silossanico Si-O-Si;
- 666 cm^{-1} per la vibrazione del legame Si-O-Mg.

Come già detto, il talco viene utilizzato nel PP come filler e rinforzante, modificandone l'estrudibilità e migliorandone le proprietà meccaniche. In relazione alla presenza più o meno marcata dell'additivo, il campione è stato suddiviso e classificato in:

- PP RAEE HIGH ADD, campione ad alta percentuale di additivo, con %T del picco riconducibile al legame silossanico (963 cm^{-1}) minore del 70% (figura 4.20);
- PP RAEE LOW ADD, campione a bassa percentuale di additivo, con %T del picco riconducibile al legame silossanico (963 cm^{-1}) maggiore del 70% (figura 4.21).

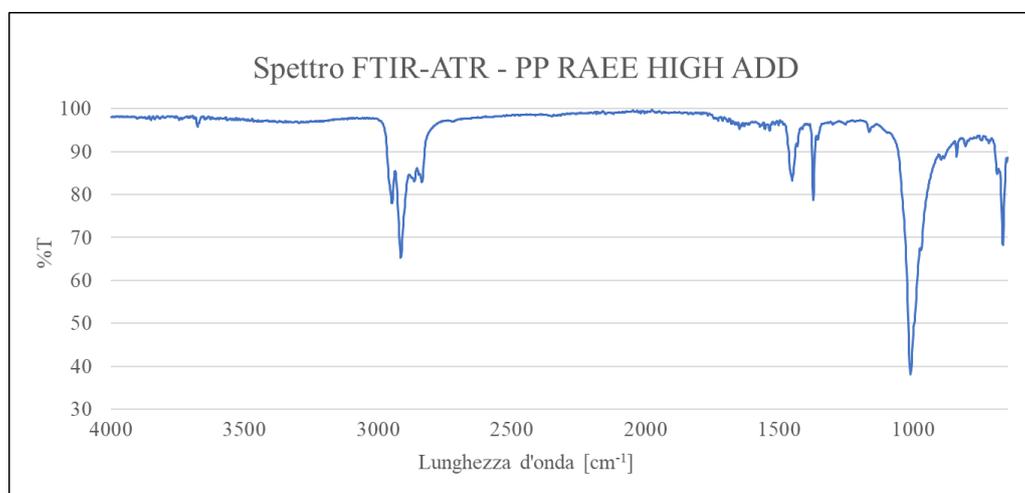


Figura 4.20 – Spettro del PP RAEE HIGH ADD ottenuto tramite analisi FTIR-ATR.

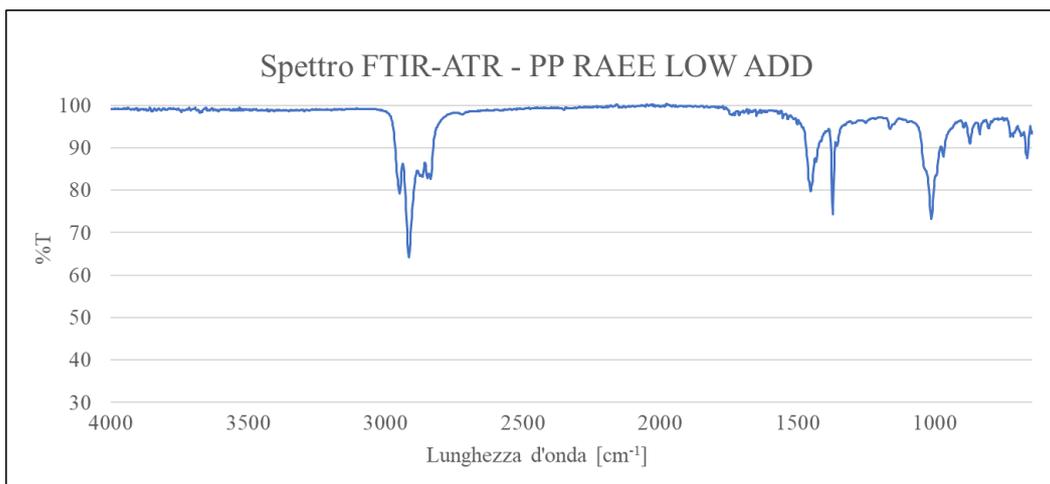


Figura 4.21 – Spettro del PP RAEE LOW ADD ottenuto tramite analisi FTIR-ATR.

4.4.2 Preparazione campioni per il riciclo meccanico

Dopo che i campioni di PP RAEE HIGH ADD e LOW ADD sono stati lavati e tagliati manualmente, si è svolta la macinazione nel mulino a lame. Il processo di comminuzione ha mostrato un rendimento pari all'87.14% (tabella 4.10) e molta perdita di materiale derivante da due diverse criticità:

- il rammollimento del campione causato dall'aumento della temperatura nel mulino;
- la presenza di consistenti forze elettrostatiche che provocano l'adesione dei granuli ottenuti alle pareti dello strumento.

Tabella 4.10 – Rendimento del processo di comminuzione.

RENDIMENTO COMMINUZIONE		
Elemento	Campione iniziale	Campione finale
Peso [kg]	3.81	3.32
Rendimento	87.14	

Per migliorare la resa della macinazione, si è svolto il processo per step successivi riducendo la taglia dei vagli utilizzati in maniera graduale. Una prima macinazione è stata attuata con vaglio da 10 mm e poi con uno da 4 mm. Tale dimensione (figura 4.22) rappresenta il limite dimensionale superiore dei granuli per il caricamento in tramoggia del 3devo. Una parte del campione è stato ancora ridotto, dapprima con vaglio da 2 mm e poi con vaglio da 0.5 mm, in maniera tale da ottenere una taglia < 0.5 mm (figura 4.23) destinata alle operazioni di caratterizzazione.



Figura 4.22 – Campione con granulometria < 4 mm di PP RAEE HIGH ADD (a sinistra) e LOW ADD (a destra).

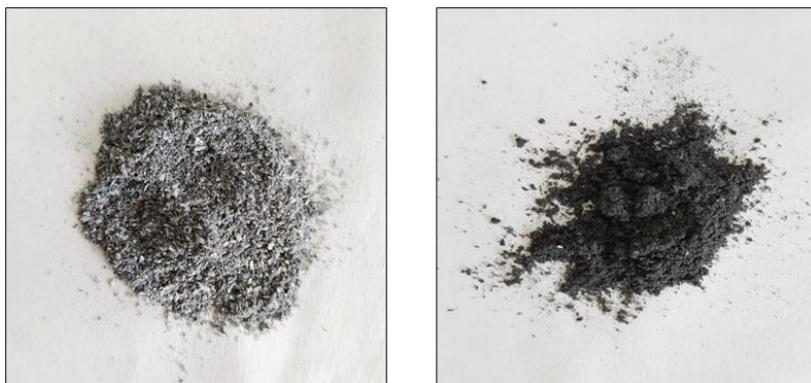


Figura 4.23 – Campione con granulometria < 0.5 mm di PP RAEE HIGH ADD (a sinistra) e LOW ADD (a destra).

4.4.3 Analisi merceologica

L'analisi merceologica effettuata sul PP RAEE fornito per la sperimentazione ha mostrato il diverso quantitativo dei due campioni (HIGH ADD e LOW ADD) e dello scarto costituito da parti particolarmente sporche e ricoperte di colla (tabella 4.11).

Tabella 4.11 – Valori in peso e percentuali relativi al campione iniziale.

ANALISI MERCEOLOGICA		
Elemento	Peso [kg]	Percentuale [%]
RAEE HIGH ADD (finale)	2.79	67.07
RAEE LOW ADD (finale)	1.02	24.52
Scarti	0.35	8.41
Totale	4.16	100

4.4.4 Analisi termica TG/DSC e analisi immediata

Dallo studio del comportamento termico si possono valutare in funzione della temperatura i picchi di assorbimento di potenza del materiale, in prossimità della fusione di termoplastici (trasformazione fisica) e della degradazione sia per termoplastici che per termoindurenti (trasformazione chimica) (figura 4.25 e figura 4.26). L'analisi DSC, dunque, ha permesso di ricavare T_m , Q_m , T_{onset} , $T_{pk,degr}$ e Q_{degr} . Nella tabella 4.12 sono riportati i risultati dell'analisi termica del PP RAEE, ottenuti tramite l'elaboratore dati dello strumento che ha permesso di integrare i picchi e individuare le temperature a cui si ha il massimo valore di assorbimento.

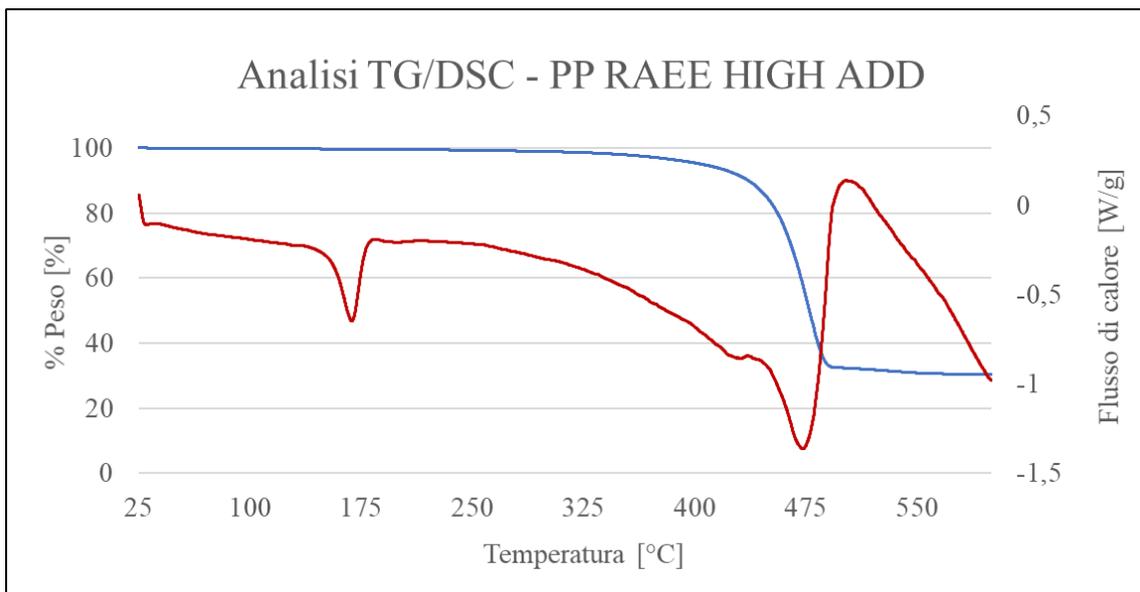


Figura 4.25 – Grafico analisi termica TG/DSC del PP RAEE HIGH ADD.

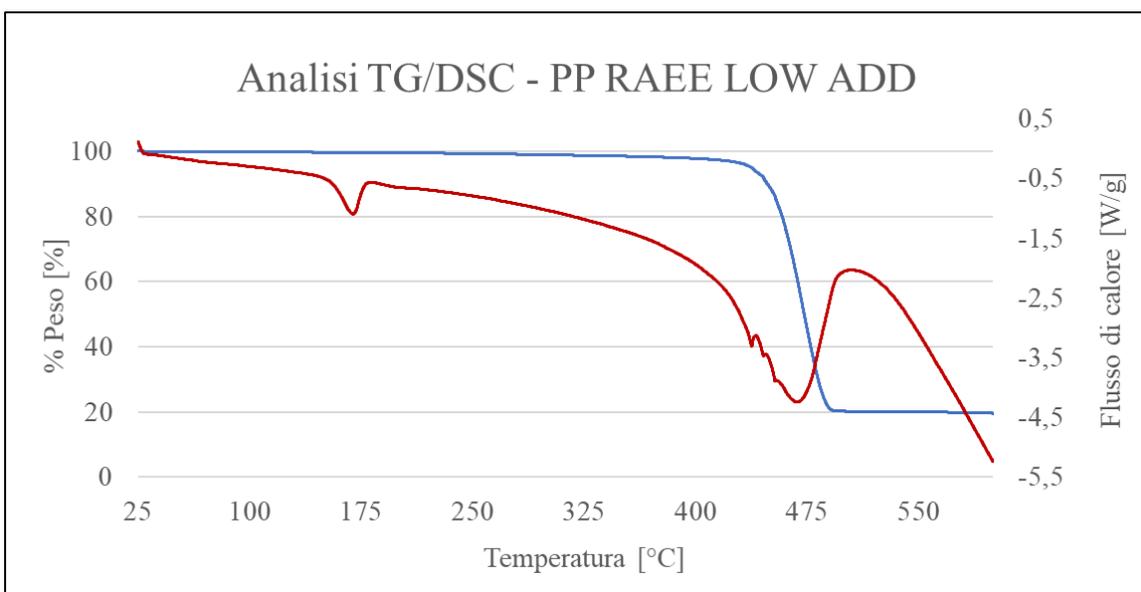


Figura 4.26 – Grafico analisi termica TG/DSC del PP RAEE LOW ADD.

Tabella 4.12 – Risultati analisi termica TG/DSC del PP RAEE.

Campione	T_m [°C]	Q_m [J/g]	$T_{pk,degr}$ [°C]	Q_{degr} [J/g]	T_{onset} [°C]
RAEE HIGH ADD	166.3 ± 0.2	55.8 ± 0.3	467.7 ± 3.6	205.4 ± 24.2	284.8 ± 1.4
RAEE LOW ADD	166.8 ± 0.6	51.9 ± 1.1	462.4 ± 1.3	899.2 ± 28.5	410.6 ± 1.3

I valori delle temperature di fusione sono molto vicini al valore di $T_m=165^\circ\text{C}$ relativo al PP isotattico vergine. Dal punto di vista della degradazione, si nota l'influenza del talco additivato nel PP, in quanto il campione RAEE HIGH ADD presenta una temperatura di onset molto inferiore rispetto al campione RAEE LOW ADD. All'aumentare della presenza dell'additivo, diminuisce in modo significativo il calore di degradazione e la temperatura a cui essa inizia. Infatti, come già detto, questo deriva dal fatto che il talco incrementa bruscamente il valore della velocità di degradazione termica, rendendo i polimeri più sensibili all'invecchiamento [33].

I risultati ottenuti dall'analisi immediata dei campioni di PP RAEE sono riportati nella figura 4.26, nella figura 4.27 e nella tabella 4.13. Tramite questa analisi è stato possibile determinare il quantitativo di cenere dei campioni, relativo alla percentuale di additivo inorganico presente. Le evidenti differenze fra il PP RAEE HIGH ADD e LOW ADD che si sono riscontrate nell'analisi FTIR-ATR e TG/DSC derivano da una netta differenza della percentuale di talco presente: 27.5% per l'HIGH ADD e 13.3% per il LOW ADD.

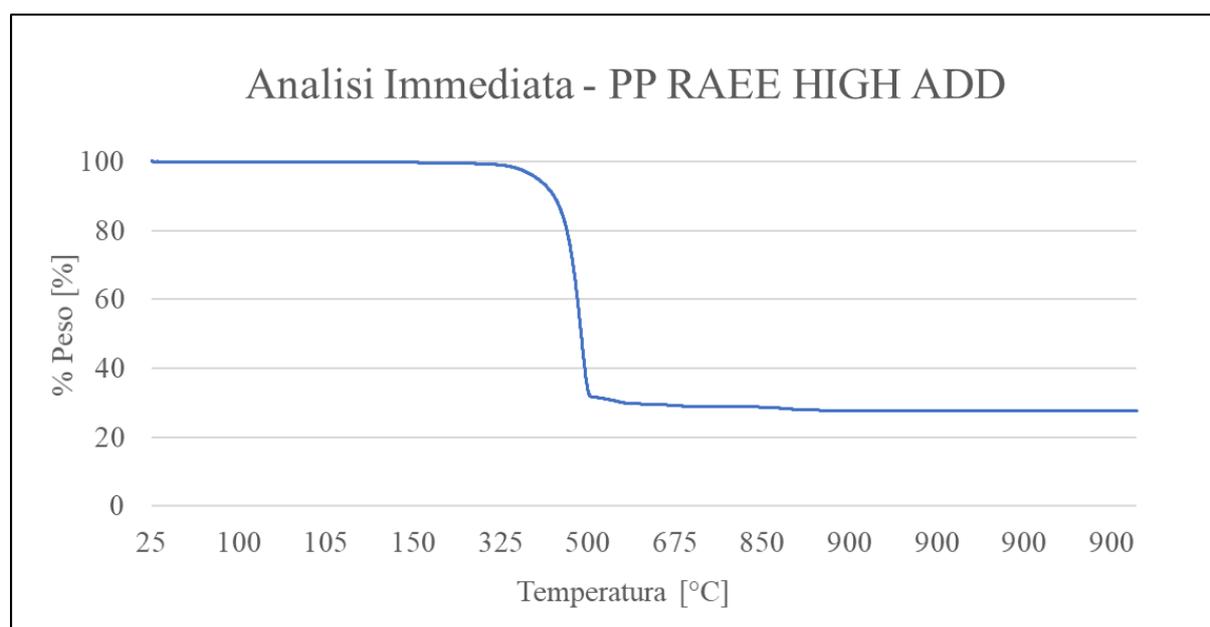


Figura 4.26 – Grafico analisi immediata del PP RAEE HIGH ADD.

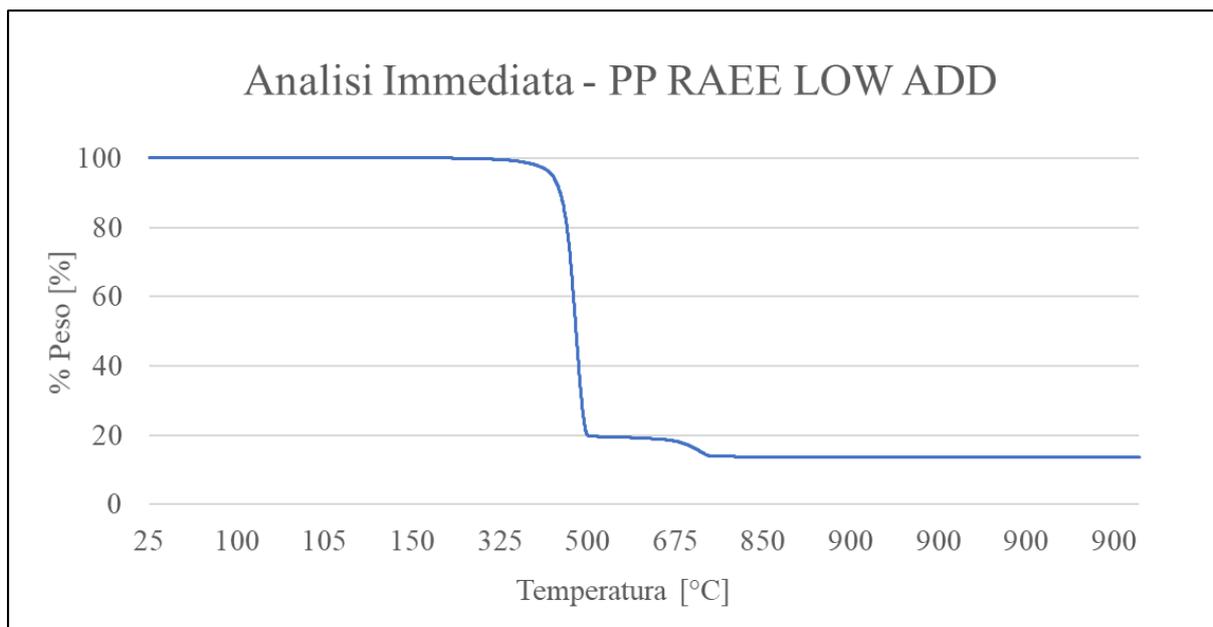


Figura 4.27 – Grafico analisi immediata del PP RAEE LOW ADD.

Tabella 4.13 – Risultati analisi immediata del PP RAEE.

Campione	Umidità [%]	Solidi volatili [%]	C fisso [%]	Ceneri [%]
RAEE HIGH ADD	0.3	72.2	< LOD	27.5
RAEE LOW ADD	0.1	86.6	< LOD	13.3

4.4.5 Determinazione potere calorifico e concentrazione alogenuri

Tramite le prove calorimetriche sui due campioni RAEE abbiamo ottenuto i valori del potere calorifico superiore (PCS), che insieme ai risultati dell'analisi elementare e dell'analisi immediata hanno fornito i valori del potere calorifico inferiore (PCI) secondo la relazione (4.1):

$$PCI = PCS - \lambda (9H - u) \quad (4.1)$$

dove λ è pari a 2.5 MJ/kg, cioè il calore latente di condensazione dell'acqua a 25°C, H frazione in peso dell'idrogeno e u frazione in peso dell'acqua sottoforma di umidità.

I valori di PCS e PCI calcolati per il PP RAEE sono riportati nella tabella 4.14. I risultati ottenuti evidenziano come la presenza dell'additivo influisca sul potere calorifico. Sia il PCS che il PCI diminuiscono all'aumentare della percentuale di talco nel PP.

Tabella 4.14 – Potere calorifico superiore (PCS) e inferiore (PCI) del PP RAEE.

Campione	PCS [MJ/kg]	PCI [MJ/kg]
RAEE HIGH ADD	31.14 ± 0.04	28.87 ± 0.04
RAEE LOW ADD	37.32 ± 0.07	34.65 ± 0.07

Nei rifiuti RAEE, si tiene sempre in considerazione l'eventuale presenza di alogenuri, impiegati generalmente a basse concentrazioni, con funzione di ritardanti alla fiamma. Secondo il Regolamento (UE) 2019/2021 relativo agli *inquinanti organici persistenti* (POP) [42], questi additivi sono sostanze chimiche molto resistenti alla decomposizione una volta rilasciati; pertanto, rappresentano un rischio sia per la salute che per l'ambiente. Per questo motivo, le restrizioni sul riciclo fissano un limite massimo per la concentrazione di alogenuri pari allo 0.2 %p/p. La soluzione tampone recuperata dalla prova calorimetrica è stata analizzata da un cromatografo ionico che ha permesso di identificare le concentrazioni di cloruri e bromuri presente nella tabella 4.15.

Tabella 4.15 – Concentrazione alogenuri nel PP RAEE.

Campione	Cl [%p/p]	Br [%p/p]
RAEE HIGH ADD	< LOD	< LOD
RAEE LOW ADD	< LOD	0.03

I risultati ottenuti mostrano che la concentrazione di cloruri e dei bromuri per il RAEE HIGH ADD è da considerarsi quasi nulla o comunque inferiore a 1 parte per milione (LOD, *limit of detection* dello strumento); mentre la concentrazione di bromuri nel RAEE LOW ADD ha un valore dello 0.03% p/p, comunque inferiore al limite dello 0.2%. Questo rende il campione in esame un materiale che può essere riutilizzato e riciclato.

4.4.6 Analisi elementare

Nella tabella 4.16 sono riportati i risultati, espressi in % p/p CHNS, ottenuti dall'analisi elementare e per differenza è stato calcolato anche il quantitativo di ossigeno presente nei campioni analizzati. Nella tabella sono riportate inoltre le percentuali di additivo ottenute mediante l'analisi immediata e la concentrazione di alogenuri per il PP RAEE.

Tabella 4.16 – Risultati analisi elementare del PP RAEE.

Campione	ADD [%p/p]	C [%p/p]	N [%p/p]	H [%p/p]	S [%p/p]	O [%p/p]	Cl [%p/p]	Br [%p/p]
RAEE HIGH ADD	27.5	59.01 ± 0.21	< LOD	10.11 ± 0.02	< LOD	3.38	< LOD	< LOD
RAEE LOW ADD	13.3	71.00 ± 0.23	< LOD	11.86 ± 0.13	< LOD	3.81	< LOD	0.03

* Ossigeno calcolato per differenza.

Il rapporto fra le percentuali di carbonio (C) e di idrogeno (H) per il PP RAEE HIGH ADD e LOW ADD è circa uguale a quello del PP vergine. Questa è una ulteriore conferma della composizione del campione. La percentuale di ossigeno (O) calcolata, invece, potrebbe essere riconducibile alla presenza di piccole quantità di additivi, contenenti non solo ossigeno ma anche fosforo, quali ad esempio i composti fosforati utilizzati come ritardanti alla fiamma. Quest'ultimi sono meno efficienti rispetto agli alogenati, ma vengono sempre più utilizzati per il loro minore impatto ambientale. Un'altra causa della presenza dell'ossigeno potrebbe essere l'ossidazione subita dal materiale a seguito di lavorazione ad alta temperatura e dell'invecchiamento del polimero.

4.4.7 Determinazione MFI

Per avere una indicazione circa l'estrudibilità del materiale è stata svolta in plastometro la misurazione dell'MFI, che rappresenta la fluidità in massa in condizione definite di temperatura e di carico. I risultati delle prove sono riportati nella tabella 4.17.

Tabella 4.17 – Risultati delle prove per determinare l'MFI del PP RAEE.

MFI - MELT FLOW INDEX [g/10 min]	
RAEE HIGH ADD	5.47 ± 0.03
RAEE LOW ADD	13.1 ± 0.40

È evidente come la presenza dell'additivo migliori l'estrudibilità del materiale diminuendone la fluidità. Data questa premessa, è possibile ipotizzare una buona performance in estrusione e stampa sia del PP RAEE HIGH ADD che del PP RAEE LOW ADD. Il valore dell'MFI calcolato per i campioni RAEE, infatti, è prossimo a quello di alcuni di filamenti commerciali venduti per applicazioni nell'additive manufacturing (tabella 4.18).

Tabella 4.18 – Melt Flow Index (MFI) di alcuni filamenti commerciali [38][28][43][44].

MFI - MELT FLOW INDEX [g/10 min]	
Centaur	8
PLene T15	12
ISPLEN PB 170 G2M	12
NEVIPROP 040 TL40 (PP caricato al 40% di talco)	12.5
NEVIECO PP TL20 (PP caricato al 20% di talco)	10.7

4.4.8 Estrusione

PP RAEE HIGH ADD

Dato che il valore di MFI (5.5 g/10 min) del PP RAEE HIGH ADD, si discosta dal valore relativo al PP INEOS (17-23 g/10 min), non sono stati considerati i parametri ottimali ottenuti per la produzione di questo filamento, ma soltanto la metodologia che ha permesso di ottenerli. Impostata la stessa temperatura per tutte e quattro le zone del 3devo, si è garantito un tempo di estrusione di circa 20 minuti per prova, a seguito della quale si sono svolte piccole variazioni di temperatura, accompagnate poi da variazioni della ventola (FAN) e velocità della vite. Nella tabella 4.19 sono mostrati i parametri operativi delle prove di estrusione del PP RAEE HIGH ADD.

Tabella 4.19 – Parametri operativi impiegati nelle prove di estrusione del PP RAEE HIGH ADD.

Test	H4 [°C]	H3 [°C]	H2 [°C]	H1 [°C]	FAN [%]	v [rpm]
1	180	180	180	180	15	2.7
2	184	182	180	178	15	5
3	186	184	180	178	18	2.5

Utilizzando i parametri del test 1, il fuso polimerico veniva estruso a una velocità troppo bassa; dunque, è stata aumentata la velocità della vite e variata la temperatura per strutturare un aumento progressivo della temperatura dall'H1 fino all'H4.

Nel test 2, infatti, è migliorata la produzione del filamento, con una buona velocità di estrusione, ma risulta visibile una certa ovalizzazione del filo che può dipendere dalla mancata fusione di alcuni granuli con cui si è alimentata la tramoggia. Per minimizzare l'ovalizzazione, quindi, sono state ancora aumentate le temperature. Per bilanciare questo ultimo aumento, che determina inevitabilmente la perdita di solidità del fuso, è stata abbassata la velocità della vite e aumentato il FAN, così da facilitare il raffreddamento allo sbocco dall'ugello e nella zona del sistema di raffreddamento con il diffusore.

Il test 3 ha mostrato i risultati migliori in termini di filamento prodotto. L'aumento delle temperature ha minimizzato le variazioni locali del diametro e l'aumento del FAN ha minimizzato l'ovalizzazione dell'estruso. A partire da questa ottimizzazione, il filamento è stato avvolto in una bobina (figura 4.28) con un'ottima stabilità dimensionale.



Figura 4.28 – Bobina del filamento di PP RAEE HIGH ADD ottenuto con i parametri del test 3.

I parametri di estrusione monitorati dal software DevoVision hanno permesso di ottenere i grafici di volume e lunghezza del filo prodotto rispetto al tempo (4.29) e dell'andamento reale delle temperature (figura 4.30) e del diametro (figura 4.31).

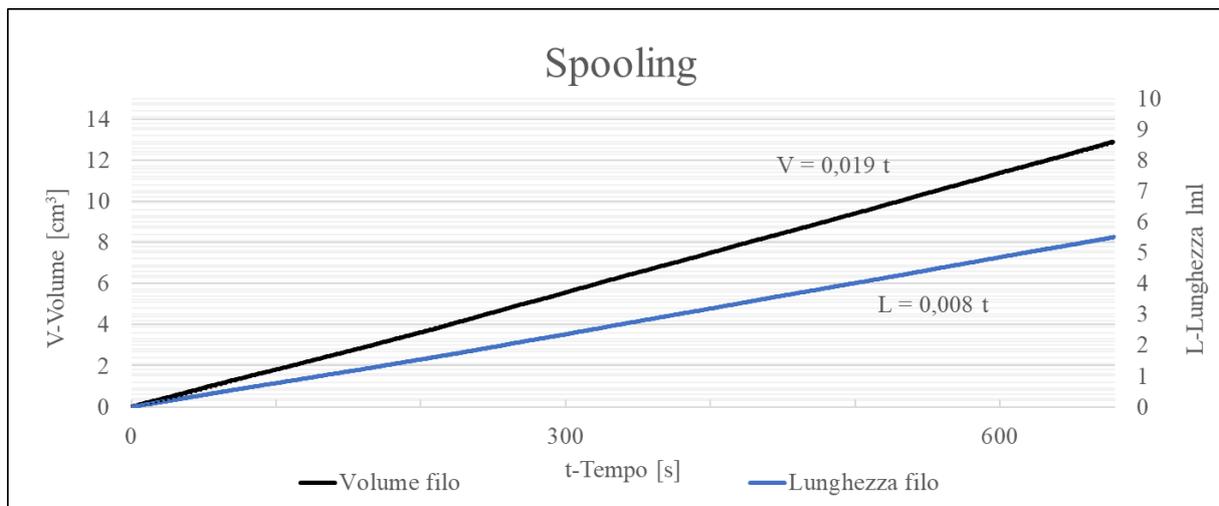


Figura 4.29 – Volume e lunghezza del filo rispetto al tempo per il PP RAEE HIGH ADD.

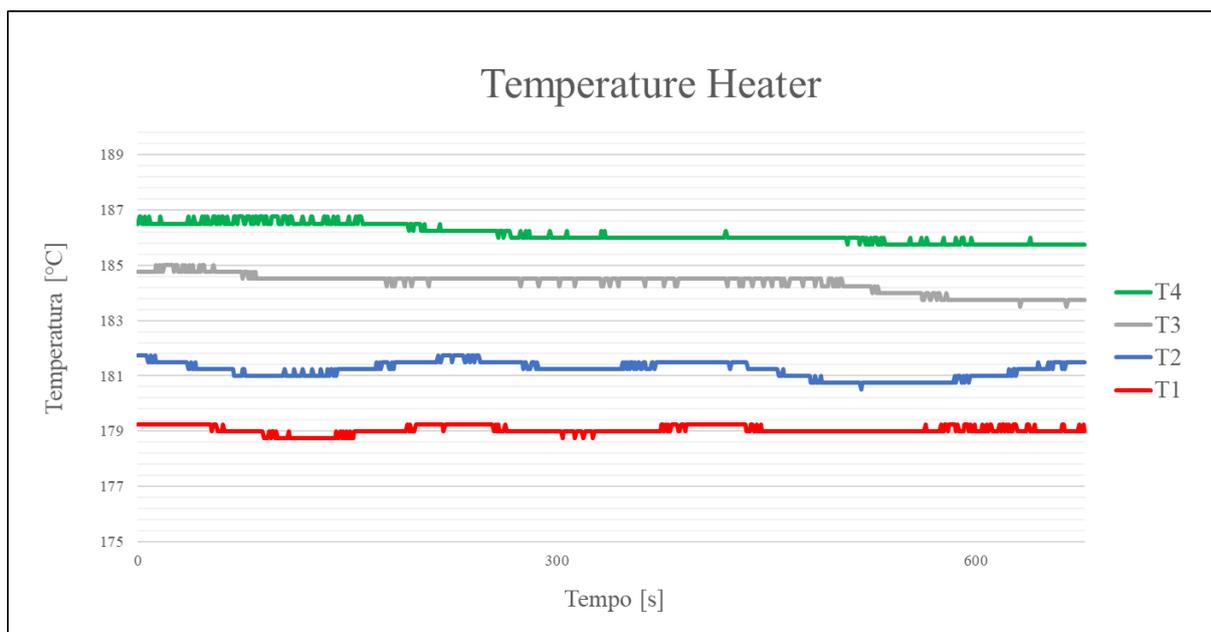


Figura 4.30 – Andamento delle temperature degli heaters impostate per il PP RAEE HIGH ADD.

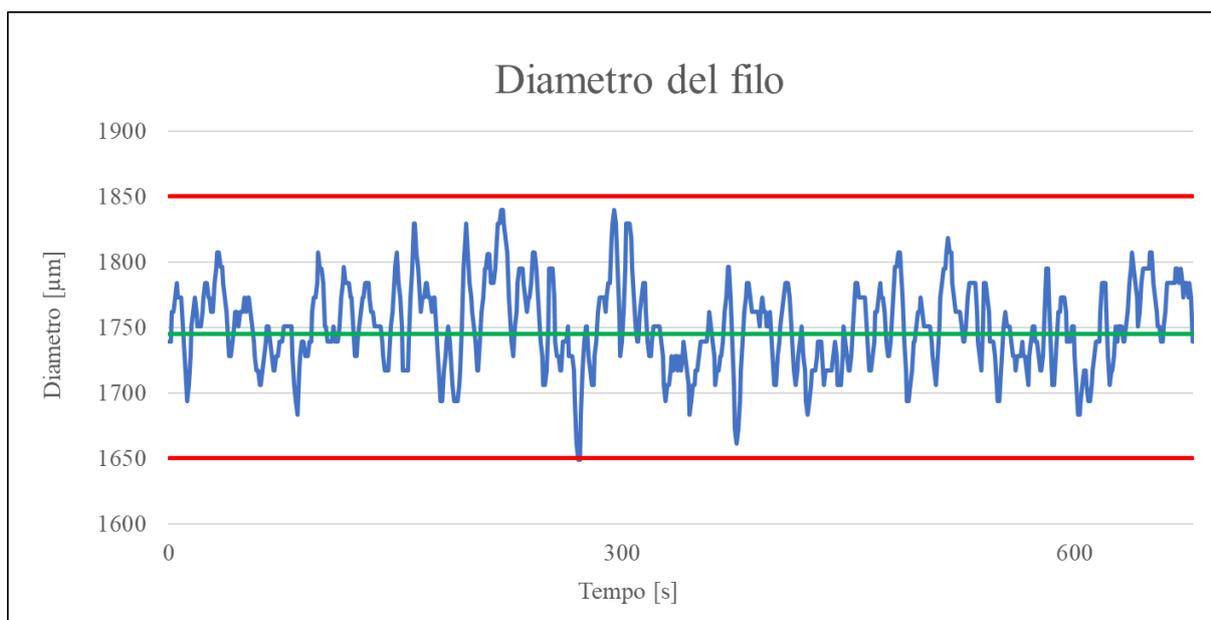


Figura 4.31 – Andamento del diametro per il PP RAEE HIGH ADD.

Il diametro medio del filamento prodotto durante la prova 3 e registrato dal software ha fornito un valore di 1.74 mm, un dato circa uguale a 1.75 mm (diametro standard impostato al 3devo). Dalla studio del datalog di DevoVision la deviazione standard è risultata pari a 0.07 mm e quindi confrontabile con la tolleranza di ± 0.05 mm dei filamenti commerciali. Questo evidenzia che il materiale ha avuto un'ottima estrudibilità, pertanto, data anche la regolarità del diametro, è ragionevole utilizzare il filamento per le prove in stampante 3D. Nella tabella 4.20 si riportano i parametri ottenuti nella prova 3.

Tabella 4.20 – Parametri ottenuti nel test 3 di estrusione del PP RAEE HIGH ADD.

Parametri del filamento estruso	
Diametro medio	1.74 mm
Deviazione standard	0.07 mm
Lunghezza/s	8 mm/s
Volume/s	19 mm ³ /s

PP RAEE LOW ADD

Essendo noti i parametri di estrusione ottenuti per il PP RAEE HIGH ADD, le prove sul PP RAEE LOW ADD sono state condotte partendo dagli stessi parametri. Infatti, sebbene i due campioni RAEE presentino due differenti valori di MFI (5.5 g/10 min per PP RAEE HIGH ADD e 13.1 g/10 min per PP RAEE LOW ADD) il setup è stato ottimizzato a partire dalle condizioni stabilite per l'estrusione del test 3, visto che entrambi i polimeri sono costituiti da PP additivato con talco. Nella tabella 4.21 sono mostrati i parametri operativi delle prove di estrusione del PP RAEE LOW ADD.

Tabella 4.21 - Parametri operativi impiegati nelle prove di estrusione del PP RAEE LOW ADD.

Test	H4 [°C]	H3 [°C]	H2 [°C]	H1 [°C]	FAN [%]	v [rpm]
1	186	184	180	178	18	2.5
2	190	186	184	182	10	2.5
3	205	200	195	190	5	2.5

Nel test 1, utilizzando le condizioni ottenute per il PP RAEE HIGH ADD, è risultato un estruso poco fluido e un filo molto rigido. Questo sembrerebbe in disaccordo con il valore del MFI, per cui l'atteso teorico sulla base dell'indice, è che il PP RAEE LOW ADD abbia una fluidità superiore rispetto al PP RAEE HIGH ADD. Un risultato di questo tipo evidenzia come in realtà il melt flow index sia un indice qualitativo della fluidità del fuso, ma che non può descrivere da solo in modo completo il comportamento reologico del polimero.

Inoltre, la necessità di aumentare le temperature del PP RAEE LOW ADD, rispetto al PP RAEE HIGH ADD, è in accordo con i rispettivi valori della temperatura di inizio degradazione dei due polimeri, analizzati mediante la prova TG/DSC.

Ad ogni modo, per aumentare la fluidità del fuso e diminuire la rigidità all'ugello, nel test 2 sono state aumentate le temperature e ridotto notevolmente il FAN. Il filamento prodotto, sebbene migliorato, ha mostrato una evidente ovalizzazione e rugosità superficiale.

Nel test 3, quindi, sono state aumentate ancora le temperature e abbassato il FAN, ottenendo una minore ovalizzazione del filamento. Il filamento presenta una migliore stabilità dimensionale in termini di diametro che ha permesso di avvolgerlo in una bobina (figura 4.32), anche se si può ancora notare una certa rugosità superficiale. La stampabilità dovrà essere verificata con prove dedicate.



Figura 4.32 – Bobina del filamento di PP RAEE LOW ADD ottenuto con i parametri del test 3.

Di seguito sono riportati i grafici ottenuti grazie ai parametri di estrusione registrati dal software DevoVision: volume e lunghezza del filo prodotto rispetto al tempo (4.33), andamento reale delle temperature (figura 4.34) e del diametro (figura 4.35).

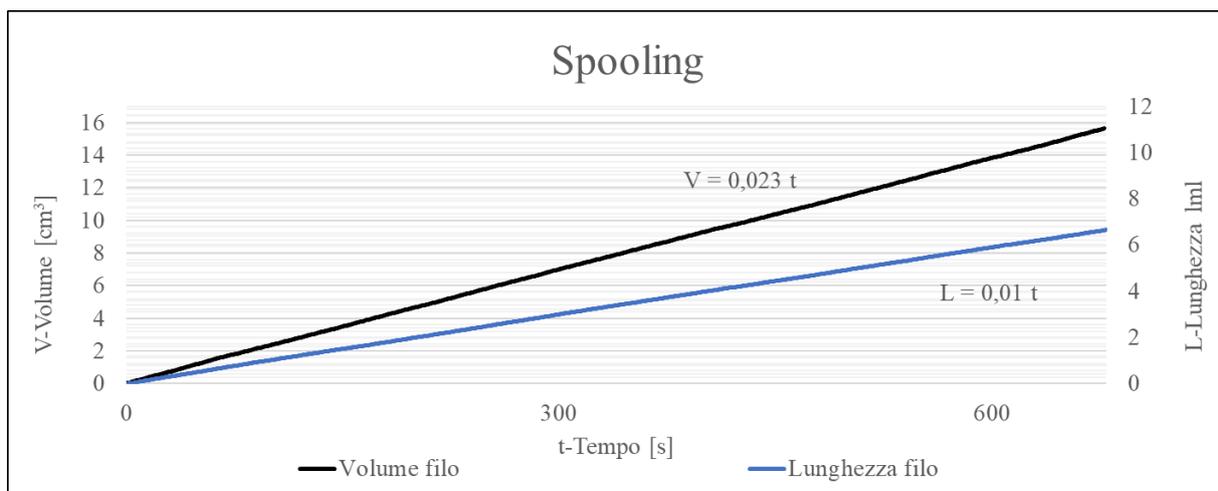


Figura 4.33 – Volume e lunghezza del filo rispetto al tempo per il PP RAEE LOW ADD.

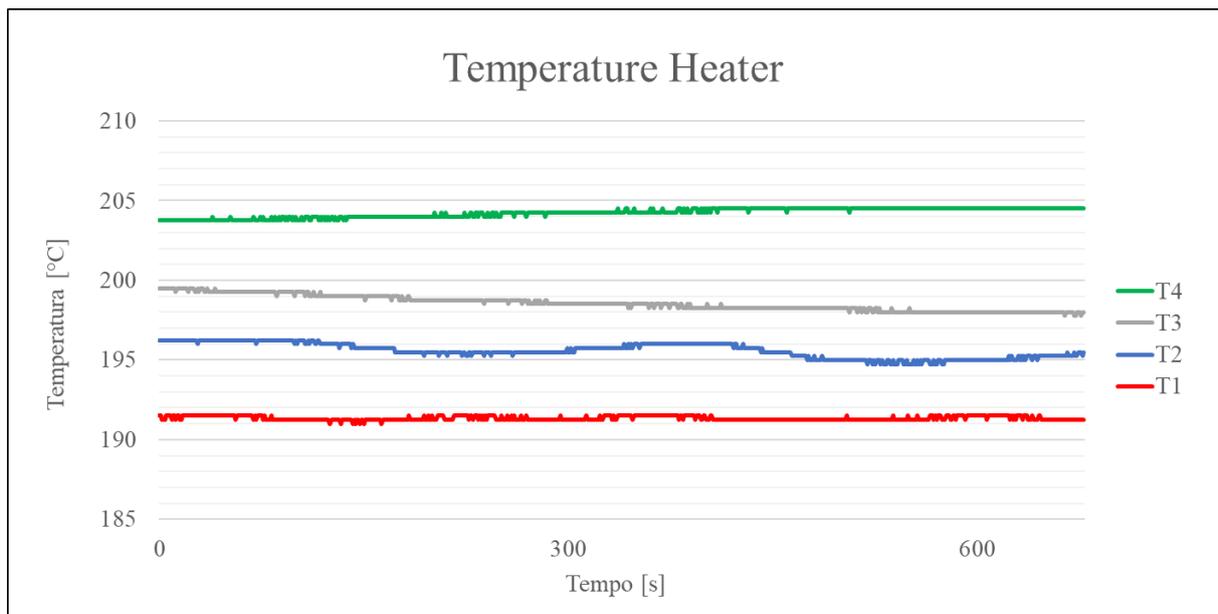


Figura 4.34 – Andamento delle temperature degli heaters impostate per il PP RAEE LOW ADD.

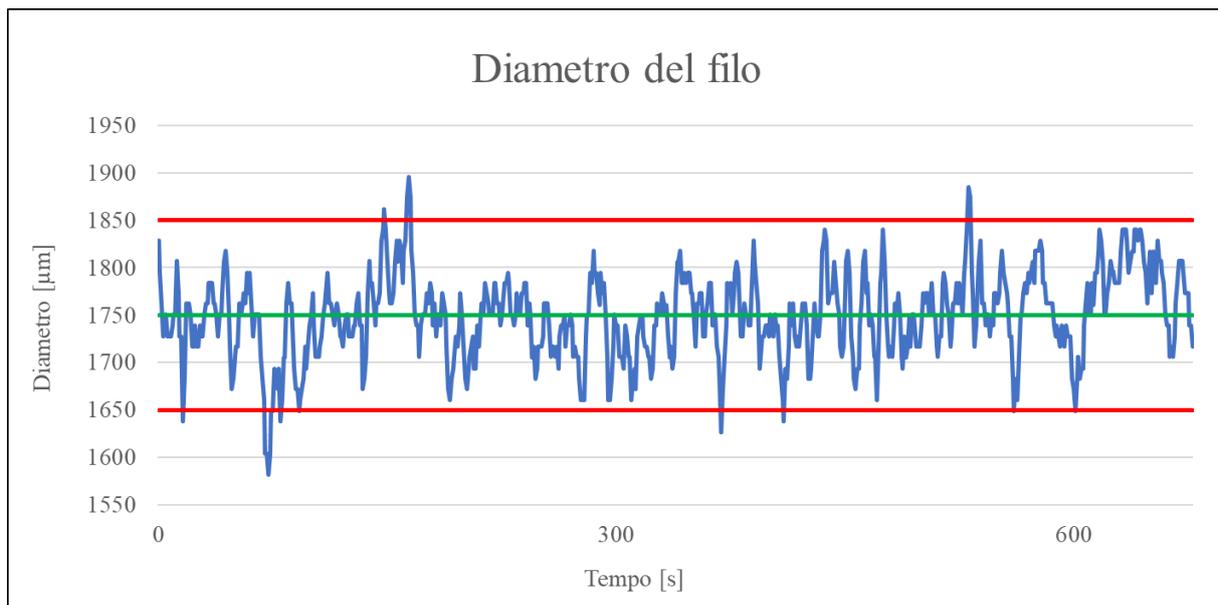


Figura 4.35 – Andamento del diametro per il PP RAEE LOW ADD.

Il diametro medio del filamento monitorato dal DevoVision è pari a 1.75 mm e la relativa deviazione standard pari a 0.08 mm. Questa tolleranza è ammissibile, dato che generalmente la deviazione per i prodotti commerciali è pari a 0.05 mm. Ci si può aspettare una buona stampabilità del filamento, da verificare però in relazione alla rugosità superficiale presente. Nella tabella 4.22 si riportano i parametri ottenuti nella prova 3.

Tabella 4.22 – Parametri ottenuti nel test 3 di estrusione del PP RAEE LOW ADD.

Parametri del filamento estruso	
Diametro medio	1.75 mm
Deviazione standard	0.08 mm
Lunghezza/s	10 mm/s
Volume/s	23 mm ³ /s

4.4.9 Prove al microscopio

I filamenti di PP RAEE HIGH ADD e LOW ADD, ottenuti tramite estrusione, sono stati analizzati tramite delle prove al microscopio che hanno permesso di valutare l'aspetto superficiale dell'estruso prodotto (figura 4.36).



Figura 4.36 – Foto al microscopio del filamento di PP RAEE HIGH ADD (a sinistra) e LOW ADD (a destra)

Il filamento LOW ADD presenta una rugosità molto più accentuata rispetto al corrispettivo HIGH ADD, con una superficie caratterizzata da evidenti avvallature e striature. Questo potrebbe determinare un maggiore attrito sui rulli che guidano il filo attraverso l'ugello riscaldato, riducendo l'efficienza del corpo estrusore della stampante e la definizione di manufatti realizzati tramite stampa 3D.

Risulta evidente come per entrambi i filamenti sia minimizzata l'ovalizzazione del filamento, da cui solitamente deriva un duplice valore del diametro corrispondente in una direzione all'asse maggiore e nell'altra a quello minore dell'ellissoide. Poiché la forma del filo tende a una perfetta circolarità, favorisce un apporto di materiale ottimizzato in sede di stampa.

4.4.10 Stampa 3D

PP RAEE HIGH ADD

Per la stampa 3D del PP RAEE HIGH ADD sono stati definiti i parametri di stampa a partire dal profilo creato per il PP INEOS 500-GA20 alla luce del processo di estrusione eseguito, della caratterizzazione del campione e dei fili commerciali di riferimento. Si riportano alcune considerazioni:

- $T_{bed} = 110^{\circ}\text{C}$ e $v = 60 \text{ mm/s}$ come per INEOS, per migliorare l'adesione dei bottom layer;
- È stata aumentata la temperatura dell'ugello (T_{nozzle}) a 260°C , in quanto per le estrusioni del PP RAEE HIGH ADD si sono utilizzate temperature più alte rispetto al PP INEOS;
- È stato introdotto un FAN pari al 50%, in maniera tale da migliorare la stabilità dimensionale dei vari layer. Generalmente si cerca di minimizzare il raffreddamento per evitare fenomeni di warpage, ma vista la buona estrudibilità e il basso MFI del PP RAEE HIGH ADD rispetto al PP INEOS, l'utilizzo della ventola potrebbe essere propedeutico a una buona deposizione dei vari layer.
- Densità di riempimento (percentuale di infill) pari al 20%, analogamente a quanto impostato per il PP INEOS, in maniera tale da avere un buon compromesso fra tempo di stampa e resistenza meccanica.

Sono stati inoltre variati nelle prove alcune altre impostazioni di stampa, osservando visivamente la qualità del provino ottenuto. Il più importante fra questi è stato la tipologia di riempimento, fondamentale sia per la resistenza meccanica, sia per la definizione del pezzo stampato. Nella tabella 4.23 vengono mostrati i parametri che sono stati variati durante le prove di stampa 3D del RAEE HIGH ADD (figura 4.37).

Tabella 4.23 – Parametri operativi impiegati per la stampa 3D del PP RAEE HIGH ADD.

Test	Ugello [mm]	Tipologia di Infill	Parametri di ottimizzazione	Effetti visibili sul provino
1	0.6	Griglia		Evidente problema di deposizione del top layer
2	0.6	Cubo		Persiste il problema di sovraestrusione
3	0.6	Concentrico		Meno marcata la sovraestrusione
4	0.6	Concentrico	Flusso 100% Flusso strato iniziale 102 %	Sovraestrusione ancora più evidente
5	0.5	Concentrico		Migliorata la definizione di layer e superficie

6	0.4	Concentrico		Ancora migliorata la definizione del pezzo
7	0.4	Griglia		Si ripresenta la sovraestrusione
8	0.4	Cubo		Si ripresenta la sovraestrusione
9	0.4	Concentrico	1 strato di rivestimento superficie superiore	Migliorato l'ultimo layer
10	0.4	Concentrico	3 strati di rivestimento superficie superiore	Ottimizzata la definizione

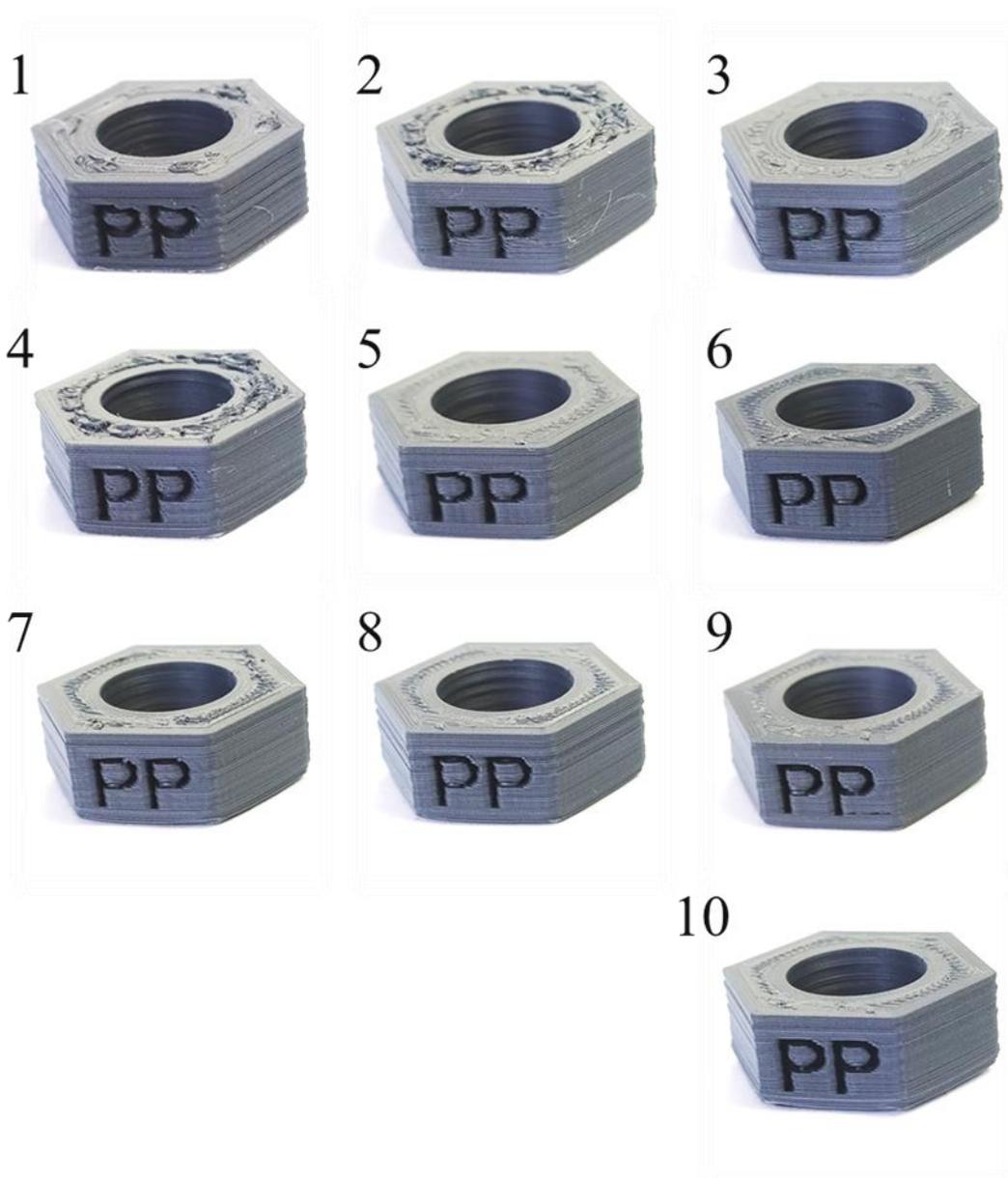


Figura 4.37 – I bulloncini ottenuti con i test di stampa 3D del PP RAEE HIGH ADD.

- Nel test 1, come già detto, è stato impostato il profilo ottenuto per il PP INEOS con opportune modifiche. Si nota un evidente problema di deposizione dei layer, in particolare sugli strati superiori del pezzo stampato. La sovraestrusione superficiale potrebbe derivare dalla tipologia di riempimento utilizzata.
- Nel test 2, quindi, è stata cambiata la tipologia di infill passando da un riempimento forte a griglia a un riempimento intermedio a cubo. Il problema di sovraestrusione (figura 4.38) ha continuato a persistere; quindi, nel test 3 si è impostato un infill di tipo concentrico che, come riempimento debole, dovrebbe influire meno sull'aspetto esteriore del manufatto stampato. Infatti, questa variazione ha reso meno marcata la sovraestrusione migliorando la definizione del pezzo.



Figura 4.38 – Problema di sovraestrusione negli strati superficiali del provino stampato.

- Nel test 4, si è tentato di migliorare la deposizione dei layer agendo sui parametri di flusso di materiale e di compensazione delle pareti esterne. Questi parametri hanno peggiorato il problema della sovraestrusione, quindi si è reimpostato il profilo del test 3.
- Nei test 5 e 6, sono stati utilizzati rispettivamente un ugello di 0.5 mm e uno di 0.4 mm per migliorare la definizione del pezzo. Generalmente per i materiali da riciclo è poco conveniente usare ugelli con sezione di sbocco troppo ridotta, in quanto la presenza di particelle estranee al polimero potrebbero più facilmente arrestare il processo di stampa 3D. Tuttavia, l'ottima estrudibilità del filamento in esame ha permesso di utilizzare ugelli sempre più precisi, che hanno migliorato la definizione del manufatto stampato.
- Nei test 7 e 8, sono stati utilizzati rispettivamente il riempimento a griglia (già usato nel test 1) e a cubo (già usato nel test 2), ma ancora una volta si è ripresentato il problema della sovraestrusione. Questi test hanno fornito un'ulteriore conferma per definire che è il riempimento debole la tipologia adatta di infill per il modello stampato.
- Nei test 9 e 10, sono stati aggiunti rispettivamente 1 e 3 strati di rivestimento della superficie superiore in maniera tale da migliorare l'ultimo layer e ottimizzare la definizione del pezzo.

PP RAEE LOW ADD

La tabella 4.24 mostra i parametri impostati per le prove di stampa 3D del PP RAEE LOW ADD (figura 4.39). Tutti test sono stati svolti con ugello di 0.4 mm, FAN = 50 % e tipologia di infill concentrico.

Tabella 4.24 – Parametri operativi impiegati per la stampa 3D del PP RAEE LOW ADD.

Test	T _{NOZZLE} [°C]	T _{BED} [°C]	v [mm/s]	Infill [%]	Parametri di ottimizzazione	Effetti visibili sul provino
1	260	110	60	20	Velocità di retrazione 25 mm/s Distanza di retrazione 5 mm Altezza strato iniziale 0.2 mm	Problema di stringing e adesione non ottimale
2	260	120	65	20	Velocità di retrazione 25 mm/s Distanza di retrazione 5 mm Altezza strato iniziale 0.2 mm	Persiste il problema dello stringing
3	260	120	60	20	Velocità di retrazione 30 mm/s Distanza di retrazione 8 mm Altezza strato iniziale 0.2 mm	Leggera sottoestrusione nei top layer
4	260	120	60	30	Velocità di retrazione 30 mm/s Distanza di retrazione 10 mm Altezza strato iniziale 0.1 mm	Leggero warpage nei bottom layer
5	265	120	60	30	Velocità di retrazione 30 mm/s Distanza di retrazione 10 mm Altezza strato iniziale 0.2 mm	Ottimizzata la definizione

- Nel test 1, sono state impostate le stesse condizioni ottenute per il PP RAEE HIGH ADD. A differenza di quest'ultimo, le pareti del manufatto prodotto risultano più lisce e adesive. Si nota la presenza diffusa di piccoli filamenti nelle zone vuote del pezzo, cioè il problema dello stringing (analogamente a quanto visto per il PP INEOS) (figura 4.40), e una adesione non ottimale dei primi layer.
- Nel test 2, quindi, è stata aumentata la temperatura iniziale del letto e la velocità di estrusione. Queste variazioni hanno migliorato i bottom layer, ma persiste ancora il problema dello stringing.
- Nel test 3, si è cercato di minimizzare lo stringing lavorando sui parametri di retrazione del filamento aumentando sia la velocità di retrazione, sia la distanza di retrazione. Questi parametri hanno minimizzato la produzione dei filamenti, ma è evidente una leggera sottoestrusione nei top layer.
- Nel test 4, si è diminuita l'altezza dello strato iniziale e aumentata la densità di riempimento per minimizzare la sottoestrusione, performando gli strati superficiali. Con questi parametri, però, è ancora più evidente un leggero warpage nei primi strati del pezzo.

- Nel test 5, l'altezza dello strato iniziale è stata riportata al valore di 0.2 mm come nelle prove precedenti e si è aumentata la temperatura dell'ugello per migliorare il riempimento del manufatto. I parametri del test 5 hanno permesso di minimizzare il warpage e ottimizzare top e bottom layer.

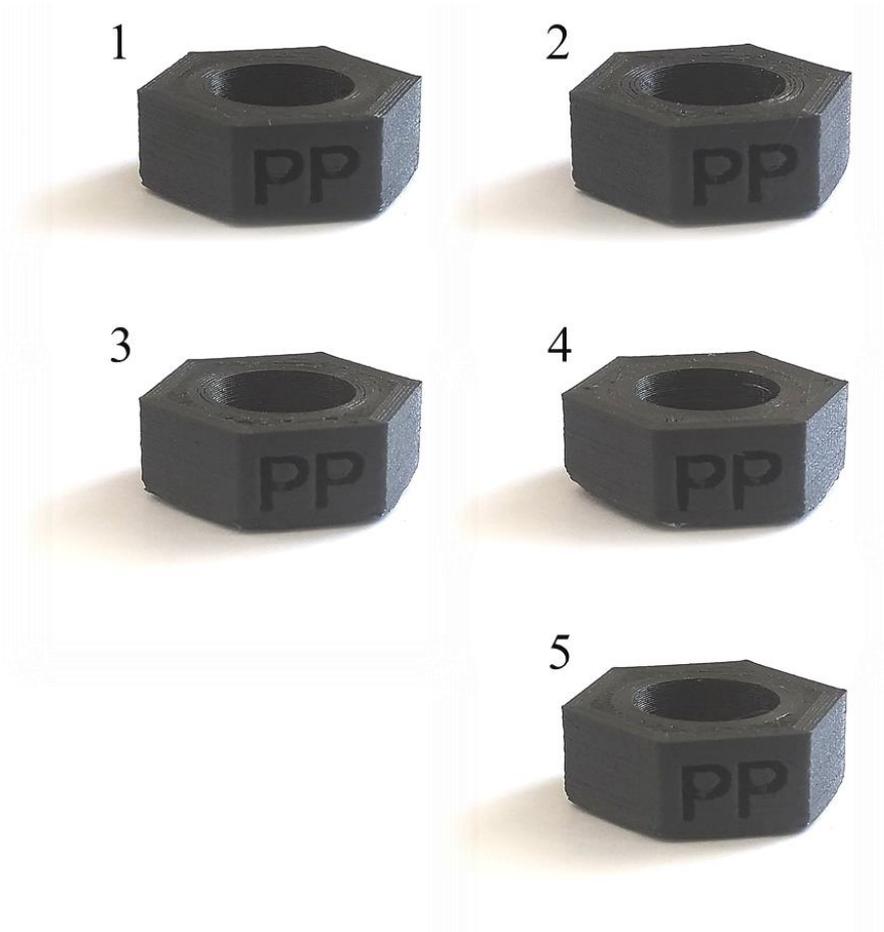


Figura 4.39 – I bulloncini ottenuti con i test di stampa 3D del PP RAEE LOW ADD.



Figura 4.40 – Problema dello stringing all'interno delle parti vuote del provino stampato.

4.4.11 Prove di trazione

Per la valutazione delle prove di trazione bisogna tenere conto di alcune considerazioni legate sia al campione oggetto dello studio, sia alle prove di ottimizzazione della stampa dei provini, in quanto entrambi hanno un'influenza sui risultati ottenuti. Il PP RAEE è un campione molto eterogeneo, poiché costituito da una miscela di RAEE differenti per applicazioni e vita utile. Oltre ad aver subito diversi processi di invecchiamento e degradazione legati al ciclo di vita specifico dell'apparecchiatura e allo stoccaggio in impianto, i vari pezzi presentano anche differente composizione e percentuale di additivazione, da cui derivano differenti proprietà termomeccaniche, reologiche e microstrutturali. Queste caratteristiche di eterogeneità determinano certamente delle maggiori difficoltà di interpretazione dei risultati delle prove di trazione rispetto a materiali/provini commerciali. Per quanto riguarda i provini normati dalla ISO 527-2, gli stessi sono stati stampati impostando differenti parametri operativi di ottimizzazione; tra cui la densità del riempimento. Pertanto, il modulo elastico, la resistenza a snervamento e la resistenza a rottura dipenderanno oltre che dal materiale in esame, anche dalla metodologia con cui è stato realizzato il provino. Considerate queste premesse l'analisi dei risultati delle prove di trazione conferma comunque alcuni aspetti attesi legati alla presenza del talco nel campione (tabella 4.25).

Tabella 4.25 – Risultati prove di trazione del PP RAEE.

Campione	Modulo elastico [MPa]	Deformazione a snervamento [%]	Sforzo a snervamento [MPa]	Deformazione a rottura [%]	Sforzo a rottura [MPa]
RAEE HIGH ADD Filamento	1905.2 ± 203.1	2.9 ± 0.2	20.3 ± 1.5	43.6 ± 8.4	13.3 ± 1.7
RAEE LOW ADD Filamento	1323.8 ± 228.9	3.7 ± 0.2	21.6 ± 1.3	11.8 ± 2.5	18.5 ± 1.7
PLENE Filamento	1219.9 ± 140.3	5.5 ± 0.6	18.4 ± 0.4	**	-
CENTAUR Filamento	348.7 ± 18.3	8.3 ± 0.8	10.8 ± 0.2	**	-
RAEE HIGH ADD 527-2 1A	1887.0 ± 76.8	4.0 ± 0.4	11.6 ± 0.5	12.3 ± 0.2	9.2 ± 0.6
RAEE LOW ADD 527-2 1A	1237.6 ± 36.2	6.3 ± 0.6	13.2 ± 0.2	14.4 ± 1.0	10.7 ± 0.1
RAEE HIGH ADD 527-2 1BA	3250.6 ± 886.8	4.6 ± 0.5	16.8 ± 0.3	8.9 ± 2.1	14.5 ± 0.2
RAEE LOW ADD 527-2 1BA	1554.3 ± 205.7	5.0 ± 0.2	17.5 ± 0.4	20.7 ± 2.5	15.1 ± 0.5

** Convenzionalmente considerata pari al 100%.

All'aumentare del quantitativo di talco si ottiene un aumento del modulo elastico e una diminuzione della deformazione. Infatti, il talco determina un aumento della temperatura di deformazione e quindi una maggiore stabilità dimensionale [33].

Le proprietà meccaniche dei filamenti RAEE da riciclo sono confrontabili con i filamenti commerciali PP Centaur e PLene:

- Il PP Centaur, che non contiene talco nella sua formulazione, presenta un modulo elastico molto più basso rispetto ai filamenti RAEE, risultando molto più flessibile e meno resistente allo snervamento;
- Il PP PLene e il PP RAEE LOW ADD, che contengono un quantitativo simile di talco, presentano modulo elastico e resistenza a trazione molto prossimi fra loro, ma comunque inferiori rispetto al PP RAEE HIGH ADD.

La presenza di disomogeneità e inclusioni, caratteristiche di un materiale da riciclo eterogeneo, riduce la resistenza a rottura dei campioni HIGH ADD e LOW ADD. Infatti, rispetto ai filamenti commerciali che hanno terminato la prova raggiungendo una lunghezza pari al doppio di quella iniziale del provino, i filamenti PP RAEE sono giunti a rottura con un valore di deformazione molto inferiore.

In conclusione, dati i risultati ottenuti e in considerazione del fatto che si tratta di rifiuti sottoposti ad un processo di riciclo meccanico, è possibile concludere che i filamenti di PP RAEE presentano delle buone proprietà meccaniche, confrontabili con quelle dei filamenti commerciali, che ne possono giustificare l'applicazione nel campo del riciclo meccanico.

4.4.12 Considerazioni finali

Le prove condotte su entrambi i campioni di PP RAEE hanno dimostrato che il materiale ha ottime potenzialità per il riciclo meccanico nel settore dell'additive manufacturing, grazie alla buona estrudibilità del fuso garantita dalla presenza del talco che, come additivo nel polipropilene, migliora le proprietà meccaniche e la lavorabilità dello stesso.

L'estrudibilità dei due campioni è confermata dal fatto che i filamenti di PP RAEE HIGH e LOW ADD prodotti non hanno mai generato occlusioni all'ugello durante le prove di stampa e il processo è risultato continuo. La generale buona qualità dei filamenti ha permesso di ottenere un'ottima definizione dei provini stampati, considerando anche la dimensione ridotta degli ugelli impiegati (0.4 mm).

Il diametro medio e la deviazione standard dei PP RAEE, pari a 1.74 ± 0.07 mm per l'HIGH ADD e a 1.75 ± 0.08 mm per LOW ADD, sono molto prossimi a quelli dei filamenti commerciali dimostrando la stabilità dimensionale dei filamenti prodotti con entrambi i campioni di rifiuto. Una differenza preponderante fra i due filamenti riguarda l'aspetto superficiale: il filamento LOW ADD presenta una rugosità molto più accentuata rispetto all'HIGH ADD, che, invece, si presenta liscia come un prodotto commerciale. Nei provini stampati con PP RAEE HIGH ADD è risultata evidente una presenza meno marcata del warpage nei primi layer rispetto al PP RAEE LOW ADD: ciò è ragionevolmente imputabile all'inferiore quantità di additivo presente in quest'ultimo campione. Rispetto al PP RAEE HIGH ADD (MFI 5.5 g/10 min), il PP RAEE LOW ADD (MFI 13.1 g/10 min) è risultato molto più fluido durante il processo di stampa. Questo ha determinato un miglioramento della deposizione layer by layer e della qualità delle pareti, ma ha messo in evidenza il problema dello stringing nella realizzazione dei provini.

In generale, i filamenti estrusi di PP RAEE HIGH ADD e LOW ADD presentano delle proprietà discrete e del tutto paragonabili a quelle dei PP commerciali presenti in questo studio. Inoltre, confrontando le proprietà meccaniche del PP RAEE HIGH ADD e LOW ADD è evidente che aumenta il modulo elastico e la resistenza a snervamento all'aumentare della percentuale di talco. Infine, è importante ricordare che il PP RAEE LOW ADD permette di fabbricare componenti con maggiore durabilità rispetto al RAEE HIGH ADD poiché la presenza del talco, seppur migliora estrudibilità e proprietà meccaniche, ha lo svantaggio di accelerare l'invecchiamento del PP.

4.5 PP NET

4.5.1 Analisi merceologica

Il campione su cui è stata effettuata l'analisi merceologica era costituito da reti da acquacoltura con peso complessivo di 8.07 kg. Le reti sono state aperte e lasciate ad asciugare, in seguito hanno subito una pulizia manuale grossolana (figura 4.41) per eliminare i materiali del tutto estranei. Nella tabella 4.26, sono presenti i risultati dell'analisi merceologica svolta. La componente organica separata è costituita prevalentemente da cozze, granchi e altri residui marini. Durante la cernita manuale sono stati anche ritrovati altri oggetti correlati alle attività di allevamento, quali guanti e corde.



Figura 4.41 – (a) campione iniziale prima dell'analisi merceologica, (b) campione finale dopo l'analisi merceologica, (c) residui biologici, (d) rifiuti vari.

Tabella 4.26 – Valori in peso e percentuali relativi al campione iniziale.

ANALISI MERCEOLOGICA		
Elemento	Peso [kg]	Percentuale [%]
Campione finale	6.27	77.70
Componente organica	0.84	10.41
Oggetti vari	0.42	5.20
Perdita processo	0.54	6.69
Totale (Campione iniziale)	8.07	100

Il campione ottenuto a seguito dell'analisi merceologica è stato classificato in base al colore/spessore delle reti (tabella 4.27), relativo al diverso impiego delle stesse nelle fasi di accrescimento delle cozze durante la mitilicoltura. Si è notato, analogamente a quanto avvenuto per l'analisi merceologica, una certa perdita di processo legata al quantitativo di sporco e acqua che vengono eliminati durante le operazioni di suddivisione e pesatura.

Tabella 4.27 – Valori in peso e percentuali relativi alla classificazione per dimensioni e colorazione del campione finale.

CLASSIFICAZIONE					
Colore rete	Ø filamento [mm]	Ø nodo [mm]	Ø maglia [mm]	Peso [kg]	Percentuale [%]
Verde	0.7	5.6	8.7	1.54	24.56
Blu	0.3	2.0	4.0	3.30	52.63
Nera	0.2	0.5	3.3	0.91	14.51
Perdita processo	-	-	-	0.52	8.30
Totale	-	-	-	6.27	100

4.5.2 Analisi FTIR-ATR

L'analisi FTIR-ATR ha permesso di identificare i polimeri utilizzati per la produzione delle reti confrontando le lunghezze d'onda dei picchi presenti in letteratura con quelli rilevati negli spettri del campione (figure 4.42, 4.43 e 4.44):

- 2951 cm^{-1} per il ν CH_3 asimmetrico;
- 2916 cm^{-1} per il ν CH_2 asimmetrico;
- 2851 cm^{-1} per il ν CH_2 simmetrico;
- 1468 cm^{-1} per il δ CH_2 simmetrico;
- 1372 cm^{-1} per il δ CH_3 simmetrico, δ CH , ν CC ;
- 725 cm^{-1} per il δ CH_2 asimmetrico.

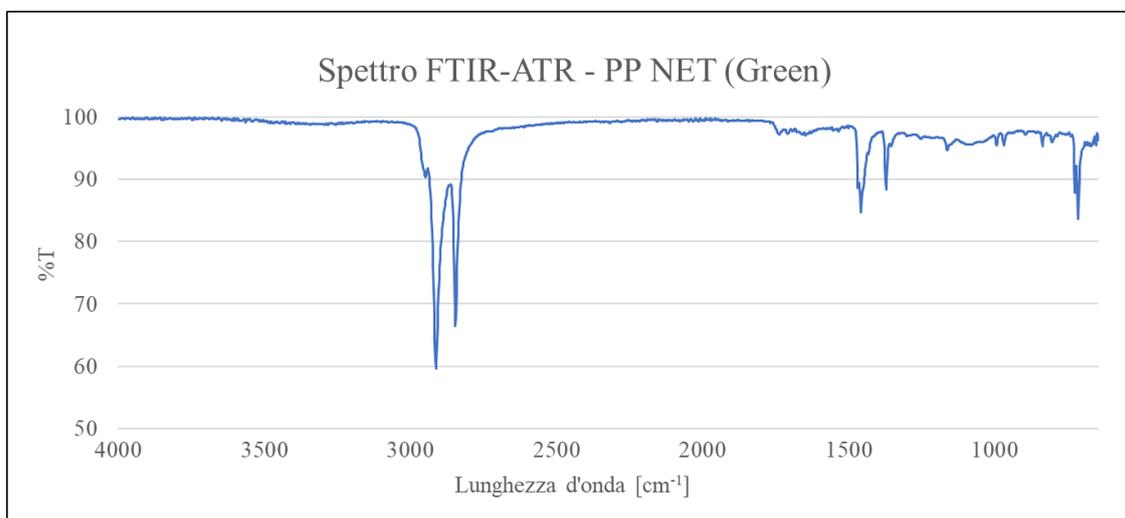


Figura 4.42 – Spettro del PP NET verde ottenuto tramite analisi FTIR-ATR.

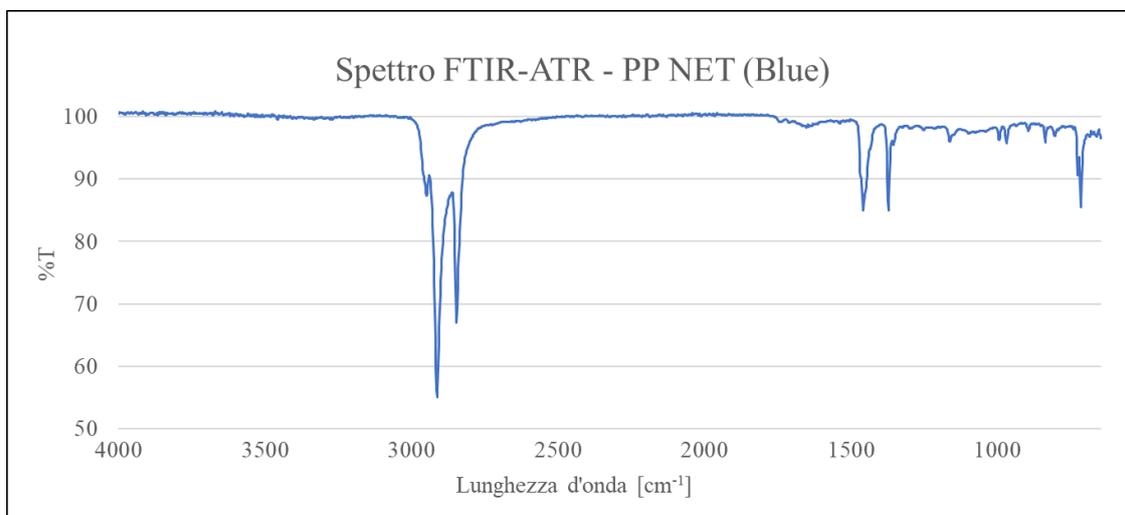


Figura 4.43 – Spettro del PP NET blu ottenuto tramite analisi FTIR-ATR.

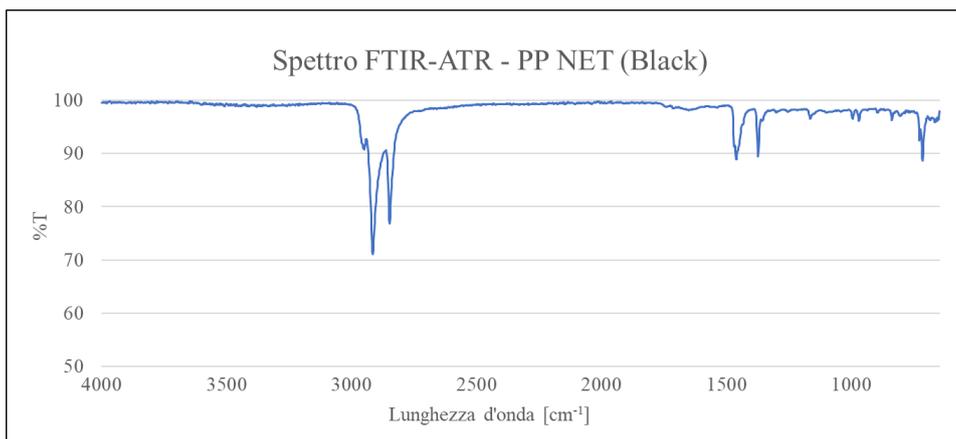


Figura 4.44 – Spettro del PP NET nero ottenuto tramite analisi FTIR-ATR.

La presenza dei picchi del CH₃ (ν asimmetrico 2951 cm⁻¹ e δ simmetrico 1372 cm⁻¹), CH₂ (ν asimmetrico 2916 cm⁻¹), CH (δ 1372 cm⁻¹) e CC (ν 1372 cm⁻¹) è relativa alla presenza del PP. La presenza dei picchi del CH₂ (ν simmetrico 2851 cm⁻¹, δ simmetrico 1468 cm⁻¹ e δ asimmetrico 725 cm⁻¹) potrebbe essere associata alla presenza del PE. Risulta necessario verificare queste ipotesi mediante le successive analisi di caratterizzazione legate all'analisi termica e immediata, data la sovrapposizione dei picchi dei due polimeri.

4.5.3 Analisi termica TG/DSC e analisi immediata

Mediante l'analisi TG/DSC dei campioni di PP NET è stato possibile ricavare i grafici rappresentativi del comportamento termico dei materiali (figura 4.45, 4.46 e 4.47).

In particolar modo, lo studio dell'analisi termica svolta ha permesso di ricavare i dati di temperatura e calore di fusione dei polimeri di cui sono costituiti i campioni, consentendo la loro precisa identificazione mediante confronto con i dati presenti in letteratura. Gli altri dati ottenuti, relativi a T_{onset} , $T_{pk,degr}$ e Q_{degr} , evidenziano che tutti i campioni di reti subiscono lo stesso meccanismo di degradazione. Nella tabella 4.28 sono riportati i risultati ottenuti dall'analisi TG/DSC del PP NET ed elaborati tramite il software dello strumento.

Tabella 4.28 – Risultati analisi termica TG/DSC del PP NET.

Colore rete	T_{m1} [°C]	Q_{m1} [J/g]	T_{m2} [°C]	Q_{m2} [J/g]	$T_{pk,degr}$ [°C]	Q_{degr} [J/g]	T_{onset} [°C]
Verde	129.5 ± 0.4	34.4 ± 1.9	168.8 ± 0.2	22.9 ± 0.8	450.8 ± 7.5	711.2 ± 76.1	362.2 ± 1.0
Blu	125.6	36.4 ± 2.7	169.6 ± 0.8	35.6 ± 1.7	456.9 ± 0.8	671.5 ± 35.8	341.6 ± 0.5
Nera	126.2	47.5 ± 0.5	166.7 ± 0.3	24.2 ± 0.7	462.1 ± 3.3	496.1 ± 79.1	371.6 ± 1.4

I valori delle temperature di fusione hanno confermato la presenza di PP e PE all'interno del polimero. Infatti, i grafici evidenziano due differenti picchi di fusione: uno relativo al PE con $T_m = 130^\circ\text{C}$ e uno al PP con $T_m = 165^\circ\text{C}$. Le differenze di temperature e calore di fusione riscontrabili fra i vari campioni di rete potrebbe dipendere dalle differenti frazioni di PE presenti nelle loro composizioni. Come già detto, le particelle di PE disperse nel PP si comportano come fibre rigide all'aumentare della deformazione, migliorando la cristallizzazione del polipropilene e aumentando lo stress di allungamento. Questa scelta di miscelazione probabilmente deriva dalla necessità di migliorare le performance delle reti che devono sostenere pesi anche molto consistenti durante i lunghi periodi di allevamento.

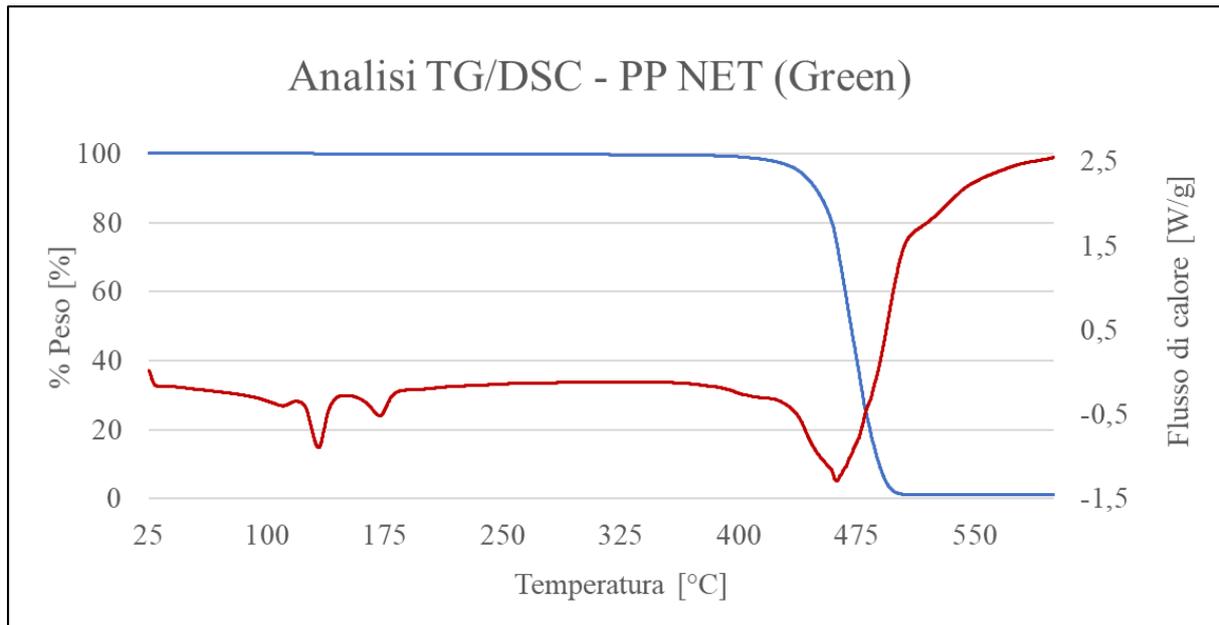


Figura 4.45 – Grafico analisi termica TG/DSC del PP NET verde.

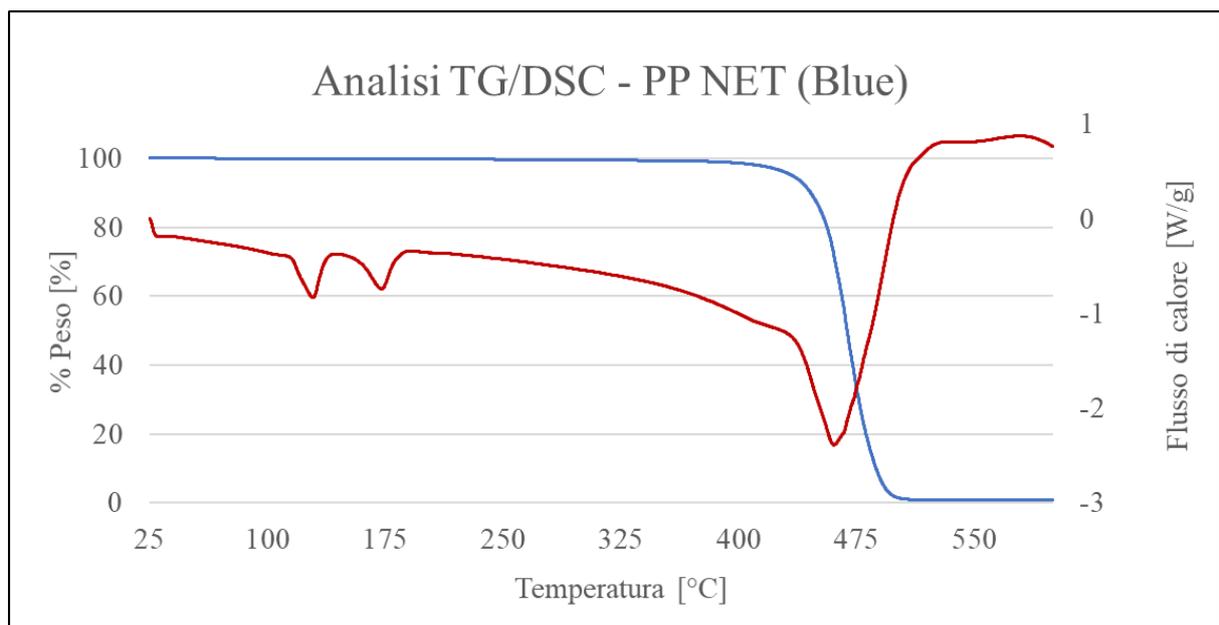


Figura 4.46 – Grafico analisi termica TG/DSC del PP NET blu.

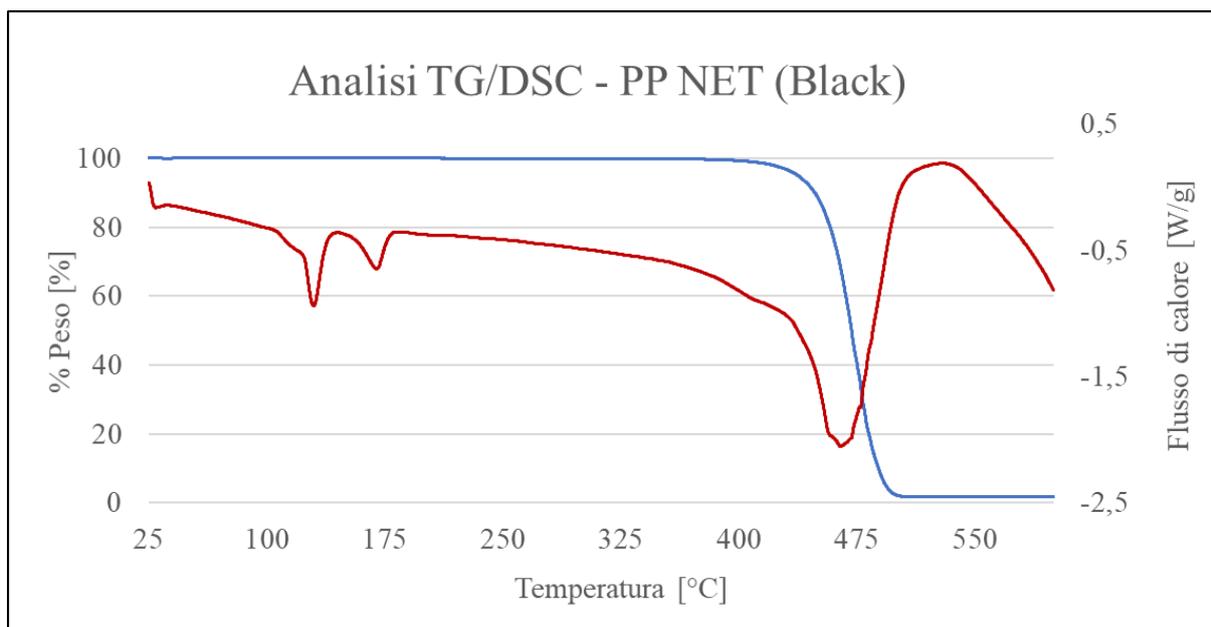


Figura 4.47 – Grafico analisi termica TG/DSC del PP NET nero.

I risultati ottenuti dall'analisi immediata dei campioni di PP NET sono riportati nella tabella 4.29 e nelle figure 4.48, 4.49 e 4.50. La mancanza di ceneri a seguito dell'analisi ha confermato che non vi sono additivi di natura inorganica all'interno del materiale. Anche l'umidità è in pratica non rilevabile a testimonianza dell'idrofobicità di questi polimeri.

Tabella 4.29 – Risultati analisi immediata del PP NET.

Colore rete	Umidità [%]	Solidi volatili [%]	C fisso [%]	Ceneri [%]
Verde	< LOD	100	< LOD	< LOD
Blu	< LOD	100	< LOD	< LOD
Nera	< LOD	100	< LOD	< LOD

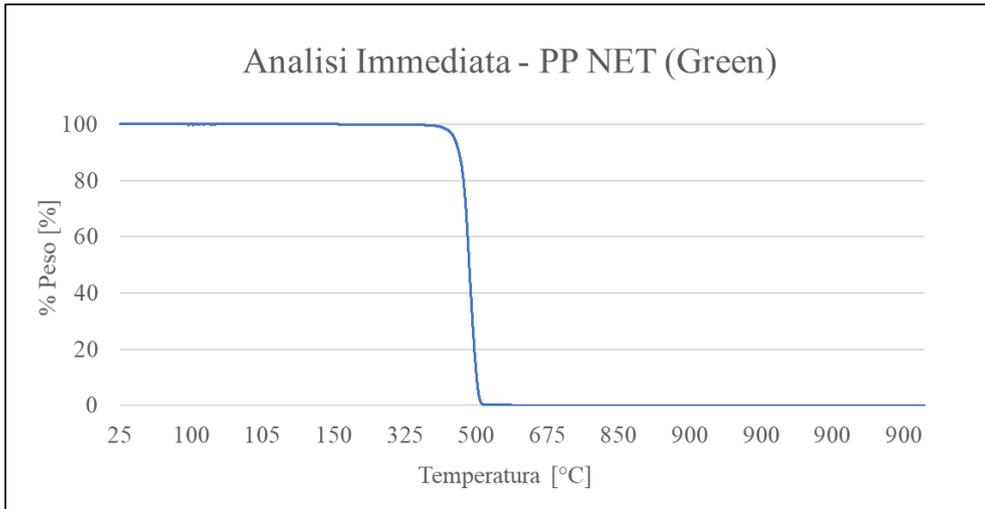


Figura 4.48 – Grafico analisi immediata del PP NET verde.

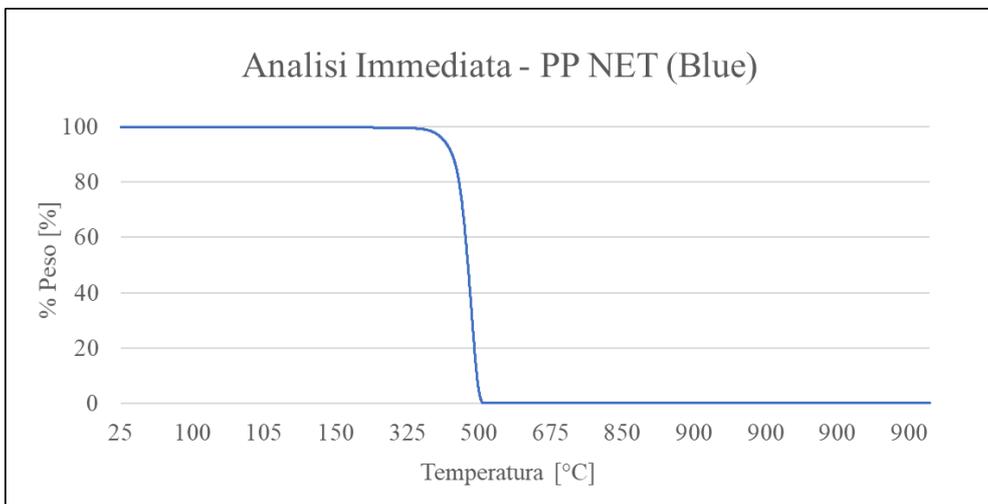


Figura 4.49 – Grafico analisi immediata del PP NET blu.

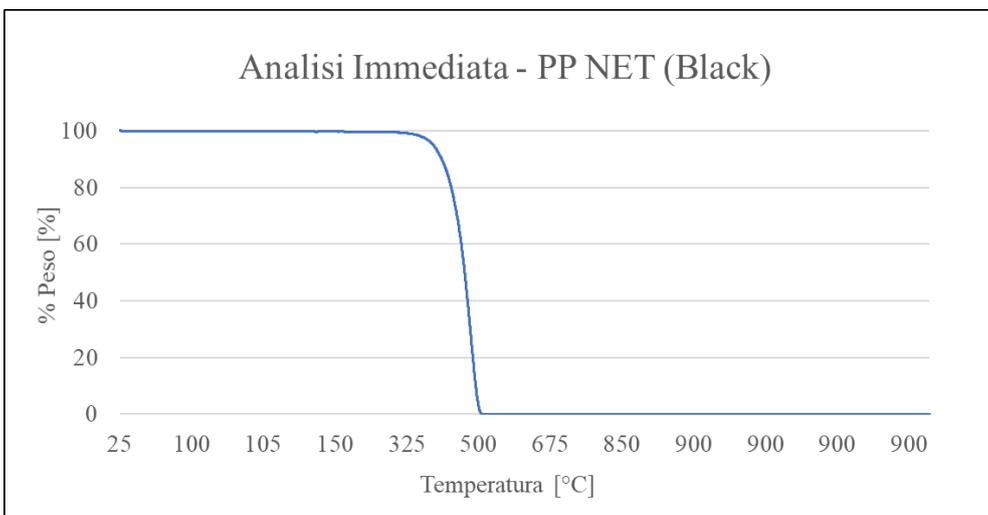


Figura 4.50 – Grafico analisi immediata del PP NET nero.

4.5.4 Analisi elementare

I risultati dell'analisi elementare C, N, H, S per il PP NET sono riportati nella tabella 4.30. Poiché la somma delle percentuali misurate di carbonio (C) e di idrogeno (H) è già pari al 100%, risulta evidente che nei campioni analizzati il quantitativo di ossigeno sia nullo. Il rapporto C/H è riconducibile sia il PE vergine, sia al PP vergine. Questa è una ulteriore conferma che il campione non presenta altri polimeri al suo interno.

Tabella 4.30 – Risultati analisi elementare del PP NET.

Colore rete	C [%p/p]	N [%p/p]	H [%p/p]	S [%p/p]
Verde	85.24 ± 0.26	< LOD	14.88 ± 0.06	< LOD
Blu	85.39 ± 0.13	< LOD	14.91 ± 0.03	< LOD
Nera	85.31 ± 0.17	< LOD	14.90 ± 0.02	< LOD

4.5.5 Trattamenti di pulizia

Prima di subire i trattamenti di pulizia, le reti mostravano cospicui residui calcarei e organici costituiti da filamenti di bisso, alghe e scarti conchigliari adesi sulla superficie (figura 4.51).

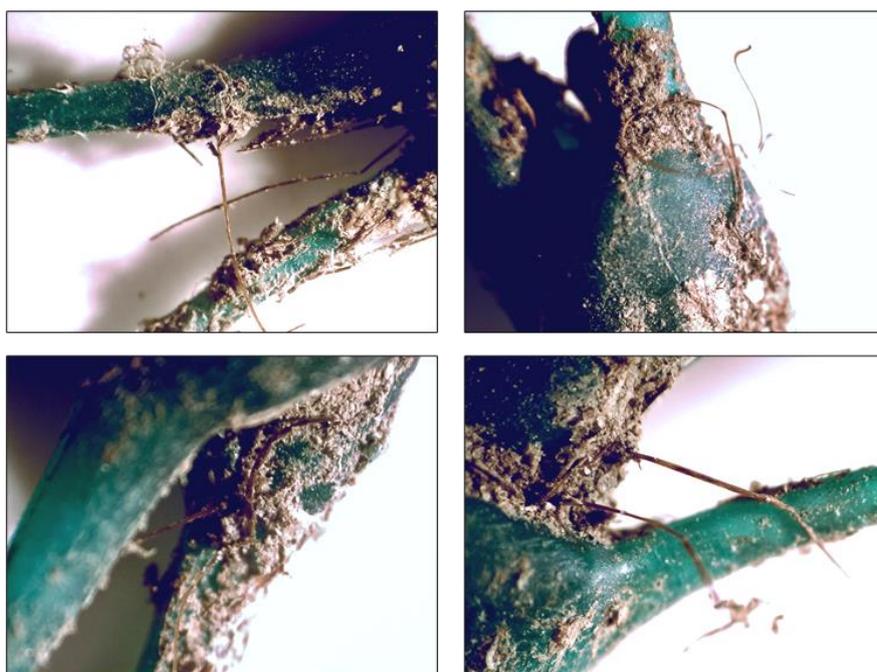


Figura 4.51 – Campione di rete prima di subire i trattamenti di pulizia.

Dopo aver subito manualmente una pulizia grossolana durante l'analisi merceologica e la classificazione, le reti sono state asciugate all'aria e poi tagliate a mano per avere un campione costituito da frammenti lunghi circa 5 cm (figura 4.52).



Figura 4.52 – Campione ridotto in frammenti di circa 5 cm.

Per procedere con i trattamenti di pulizia, densificazione e comminazione è stato scelto il campione di PP NET verde, in quanto le reti verdi sono quelle che dimensionalmente favoriscono le operazioni di taglio. Sono stati pertanto testati i trattamenti di lavaggio riportati in Tabella 3.3 al fine di ottimizzare la pulizia del campione PP NET nell'ipotesi di realizzare un successivo processo di estrusione. I test eseguiti sono stati pertanto valutati tramite analisi ottica allo stereomicroscopio (figura 4.53):

a) Trattamento con HCl per 1 ora

L'attacco acido ha permesso di eliminare tutta la parte calcarea, ma non ha avuto alcuna influenza sui residui organici, ancora largamente presenti su tutta la superficie.

b) Trattamento con acido acetico per 1 ora

L'acido acetico, essendo un acido più debole rispetto all'HCl, è stato molto meno aggressivo e non è riuscito a eliminare completamente né la parte organica, né la parte calcarea.

c) Trattamento con HCl per 1 ora e H₂O₂ per 1 ora

L'attacco acido ha eliminato tutta la parte calcarea, mentre il lavaggio con acqua ossigenata (H₂O₂) ha permesso di eliminare gran parte dei residui organici, ma sono risultati ancora presenti piccole contaminazioni superficiali diffuse.

d) Trattamento con acido acetico per 1 ora e H₂O₂ per 1 ora

I lavaggi in acido acetico e acqua ossigenata sono stati entrambi poco efficaci, infatti, il campione ha presentato localmente ma in maniera diffusa residui sia organici che calcarei.

e) Trattamento con HCl per 1 ora e H₂O₂ per 24 ore

Fra tutti i trattamenti testati è risultato l'unico veramente efficace: come atteso, l'attacco con HCl ha eliminato tutta la parte calcarea; mentre aver esteso a 24 ore il tempo di lavaggio con H₂O₂ ha permesso di eliminare anche la restante parte organica. Il campione è risultato pulito anche nelle parti interne ai nodi non presentando visivamente contaminazioni superficiali di alcun tipo.

f) Trattamento con acido acetico per 1 ora e H₂O₂ per 24 ore

Il lavaggio in acqua ossigenata per 24 ore ha eliminato tutta la parte organica, ma non ha migliorato di molto la rimozione di quella calcarea, che il solo acido acetico non porta alla completa eliminazione.

g) Trattamento con H₂O₂ per 24 ore

Come previsto, il trattamento con acqua ossigenata ha eliminato tutta la componente organica, ma ha lasciato intatta quella calcarea.

h) Trattamento meccanico con vaglio 0.5 mm

Il trattamento è risultato molto abrasivo sul materiale rendendo molto irregolare la superficie, e più difficile valutare visivamente l'efficacia del processo di pulizia. Tuttavia, complessivamente è stata osservata una minore presenza di residui calcarei e organici.

i) Trattamento meccanico con vaglio 8 mm

Il trattamento con vaglio 8 mm è meno abrasivo rispetto a quello con vaglio 0.5 mm, ma al tempo stesso è risultato meno efficace per eliminare i contaminanti superficiali, ancora largamente presenti su tutto il campione.

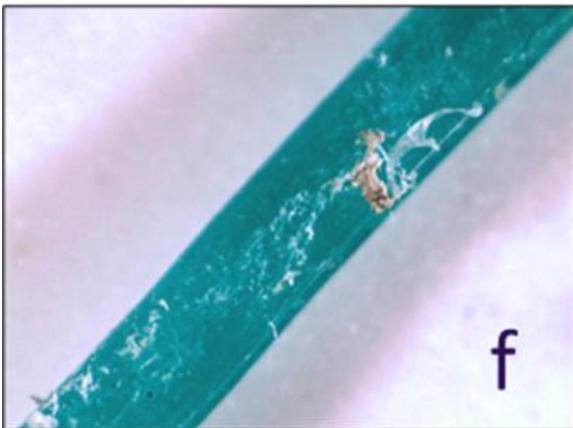
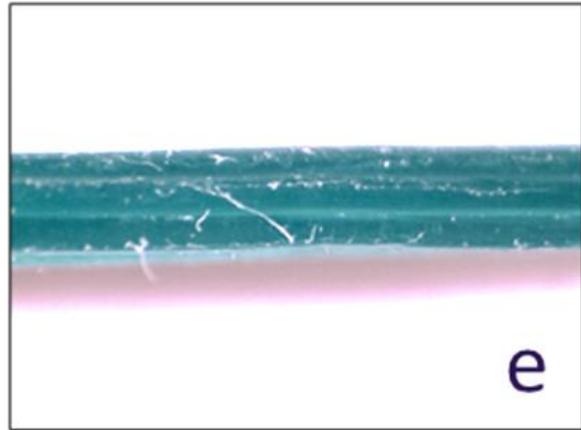
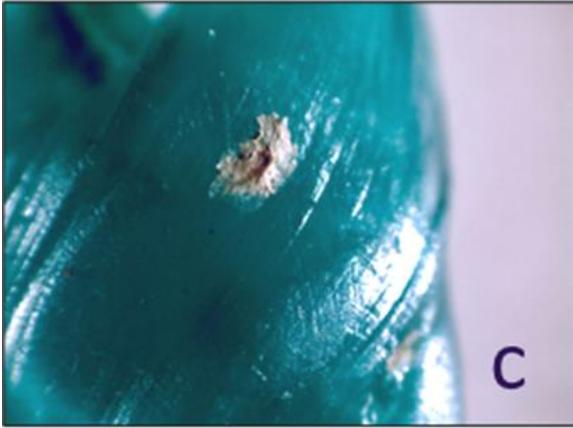
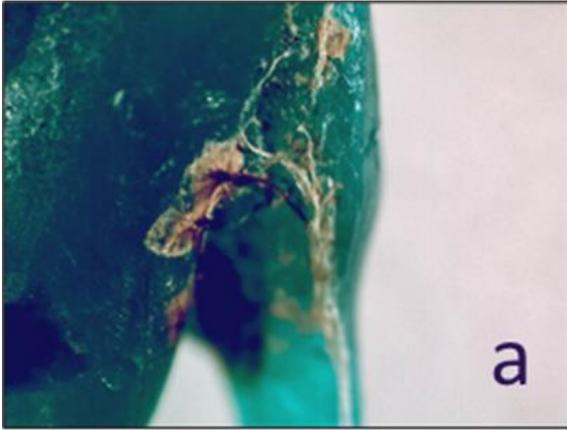
j) Trattamento meccanico con vaglio 0.5 mm e H₂O₂ per 24 ore

Anche se la superficie si presenta ancora molto irregolare per il trattamento con vaglio 0.5 mm, il lavaggio con acqua ossigenata ha eliminato maggiormente la presenza dei residui.

k) Trattamento meccanico con vaglio 8 mm e H₂O₂ per 24 ore

Il lavaggio con acqua ossigenata ha eliminato tutta la componente organica, ma il trattamento meccanico non ha portato alla completa eliminazione di quella calcarea ancora presente su tutta la superficie.

A seguito dei risultati ottenuti mediante i trattamenti di lavaggio, il processo per ottenere una maggiore pulizia del campione è stato il trattamento *e*. Il campione di PP NET, destinato alla riduzione di taglia in mulino, è stato pertanto lavato seguendo il trattamento di pulizia e svolto sia in HCl, sia in H₂O₂ per 24 ore. Come già detto, soltanto questo lavaggio ha permesso di ottenere un campione sufficientemente pulito e potenzialmente idoneo per un processo di estrusione.



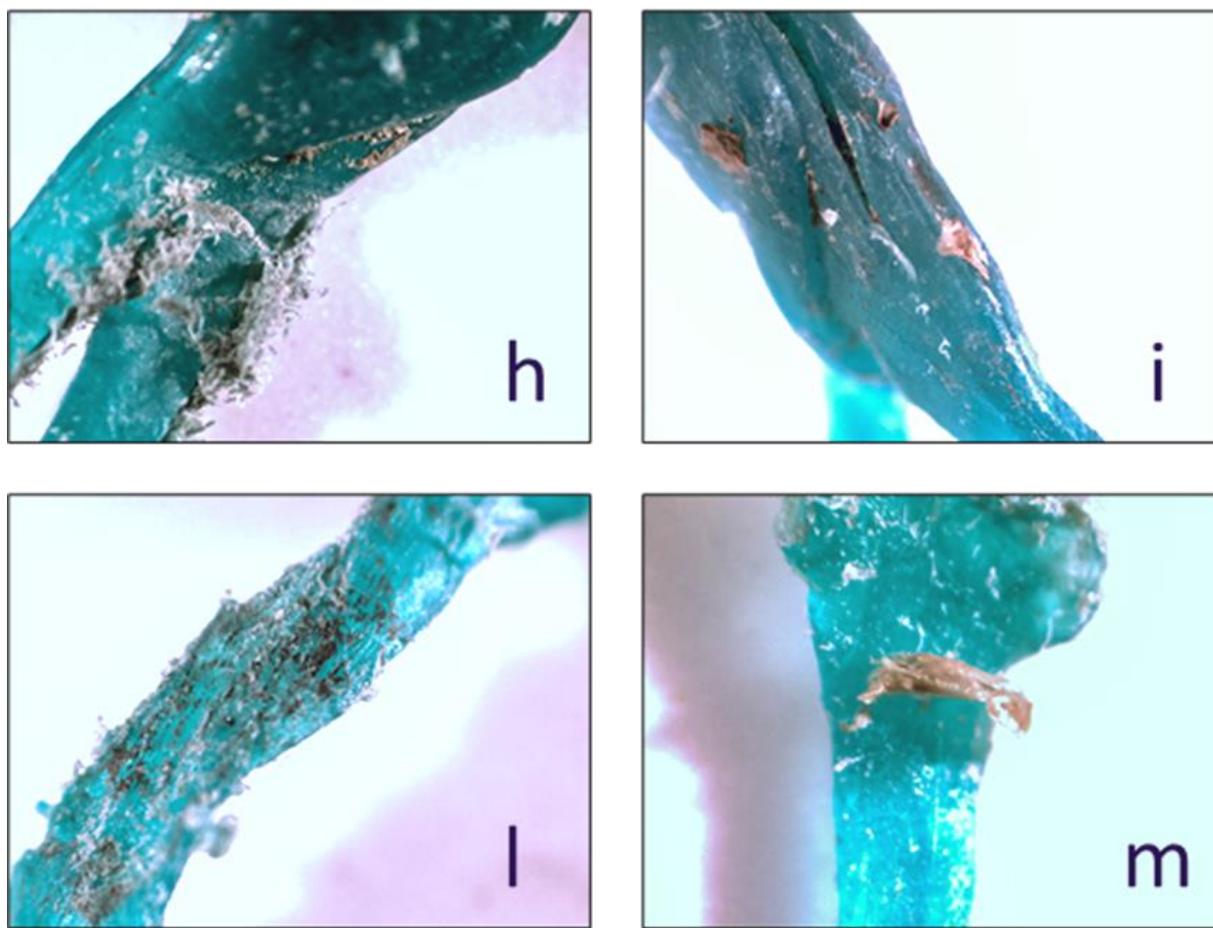


Figura 4.53 – Foto al microscopio a vari ingrandimenti delle reti dopo trattamento di pulizia con HCl per 1 ora (a), con acido acetico per 1 ora (b), con HCl per 1 ora e H₂O₂ per 1 ora (c), con acido acetico per 1 ora e H₂O₂ per 1 ora (d), con HCl per 1 ora e H₂O₂ per 24 ore (e), con acido acetico per 1 ora e H₂O₂ per 24 ore (f), con H₂O₂ per 24 ore (g), con trattamento meccanico con vaglio 0.5 mm (h), con vaglio 8 mm (i), con 0.5 mm e H₂O₂ per 24 ore (j), e con 8 mm e H₂O₂ per 24 ore (k).

4.5.6 Determinazione MFI e trattamenti di comminuzione

Nella tabella 4.31 sono riportati i risultati delle misurazioni del melt flow index.

Tabella 4.31 – Risultati delle prove per determinare l'MFI del PP NET.

MFI - MELT FLOW INDEX [g/10 min]	
Rete verde nuova	2.20 ± 0.20
Rete verde trattata meccanicamente (h)	2.78 ± 0.03
Rete verde trattata chimicamente (e)	2.62 ± 0.01
Rete blu trattata chimicamente (e)	3.46 ± 0.05

Le reti nere non sono state analizzate perché, a causa del diametro molto sottile dei loro nodi e filamenti, una riduzione di taglia determina una grande dispersione di materiale.

Le reti verdi trattate chimicamente (e) hanno mostrato il MFI più basso (2.62 g/10 min) fra tutti i campioni delle reti da mitilicoltura che hanno avuto una vita utile. Infatti, rispetto alle reti blu, che mostravano un quantitativo di sporco superficiale maggiore prima dei trattamenti di pulizia, le reti verdi presentano una fluidità minore. Questa fluidità, a cui corrisponde una maggiore viscosità, è minore anche rispetto a un campione di rete verde che ha subito un trattamento meccanico di pulizia.

L'MFI delle reti trattate chimicamente è leggermente superiore a quello di una rete verde mai utilizzata nelle operazioni di mitilicoltura, e dunque che non ha subito processi di invecchiamento e degradazione. Questo è indice di una buona reologia del materiale da cui derivano l'estrudibilità e la stampabilità del PP NET.

Densificazione e comminuzione

Per migliorare l'efficienza del processo di comminuzione, le reti hanno subito un trattamento di densificazione attraverso il loro inserimento in un forno a muffola a $T=170^{\circ}\text{C}$ per un'ora in atmosfera inerte. La figura 4.54 mostra come si presenta il PP NET dopo la densificazione.

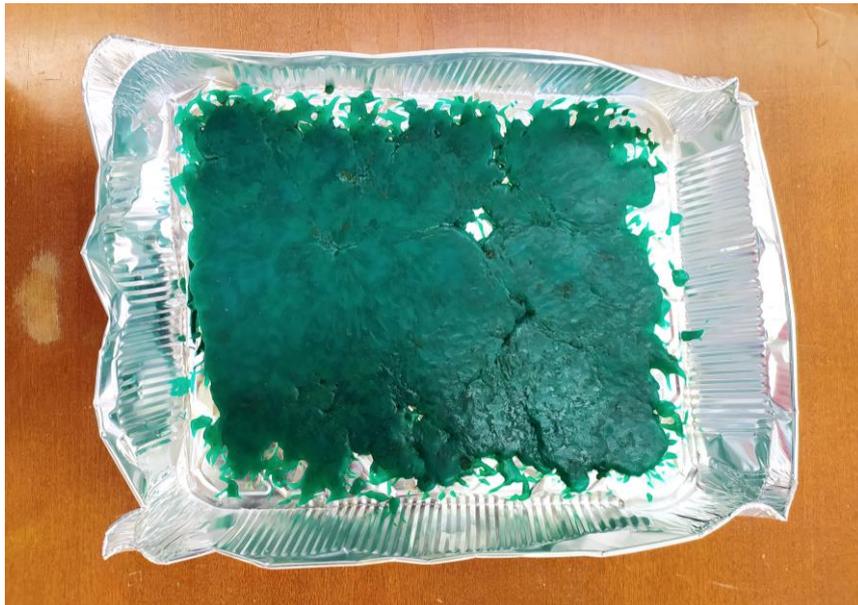


Figura 4.54 – Campione di PP NET dopo il trattamento di densificazione.

A seguito del trattamento di densificazione, il PP NET è stato tagliato utilizzando una taglierina da officina per migliorarne geometria e dimensioni. A questo punto, per aumentare il rendimento della comminuzione, si è svolta la macinazione nel mulino a lame per step successivi. La taglia dei vagli utilizzati è stata ridotta gradualmente passando da 10 mm a 4 mm. Il PP NET con granulometria < 4 mm (figura 4.55) ha una taglia confrontabile con i pellet commerciali con cui vengono alimentati estrusori e altre tecnologie destinate alla fabbricazione di prodotti e semi-prodotti polimerici.



Figura 4.55 – Campione di PP NET con granulometria < 4 mm.

4.5.7 Considerazioni finali

Il campione di PP NET ha mostrato molte criticità per l'eliminazione sia delle parti calcaree, sia delle parti organiche durante il processo di lavaggio. L'unico trattamento veramente efficace è stato quello che ha previsto un primo lavaggio in bagno acido con HCl 1M per 1 ora, seguito da un lavaggio in acqua ossigenata 35% a T=50°C per 24 ore. Sarebbe interessante verificare la possibilità di mettere appunto ulteriori test sperimentali per minimizzare concentrazioni, temperature e tempi necessari per ottenere un campione pulito, e per ottimizzare la gestione delle acque di lavaggio.

La risposta del materiale all'analisi in plastometro ha mostrato che il campione presenta potenzialmente caratteristiche di estrudibilità. Un leggero aumento del MFI è stato rilevato nelle reti blu rispetto alle verdi per il trattamento chimico. Tuttavia, è ragionevole ipotizzare che tali variazioni possano essere legate alle variazioni di PP/PE presenti nelle reti nuove. I valori di MFI individuati risultano potenzialmente compatibili con un processo di estrusione, che ad ogni modo risulta necessario testare in successive prove sperimentali. Anche la stampabilità, da testare a seguito della produzione del filamento, potrebbe essere garantita vista la presenza del PE che permette di migliorare la risposta reologica del materiale, minimizzando fenomeni di deformazione e di ritiro volumetrico.

Inoltre, facendo un confronto con il granulato commerciale PP INEOS 500-GA20 con MFI compreso fra 17 e 23 g/10 min, risulta evidente come il campione di PP NET sia un materiale di alimentazione meno fluido e che quindi può minimizzare il problema del die swelling.

Rispetto al PP PLene T15 che oltre il PE contiene anche il talco come additivo riempitivo e rinforzante, il PP NET dovrebbe richiedere delle temperature sia di estrusione che di stampa superiori. Infatti, come visto nel confronto fra RAEE HIGH ADD e LOW ADD, al diminuire del quantitativo di talco si determinano maggiori temperature di estrusione e di stampa.

Ulteriori studi di approfondimento potrebbero inoltre essere condotti al fine di analizzare le proprietà meccaniche del filamento prodotto dal campione PP NET, che potrebbe presentare delle ottime proprietà meccaniche relative alla resistenza a trazione e impatto, determinate dalla presenza del PE in miscela.

5. Conclusioni

Questo lavoro di tesi sperimentale, svolto presso il Laboratorio Tecnologie per il Riutilizzo, il Riciclo, il Recupero e la valorizzazione di Rifiuti e Materiali (ENEA SSPT-USER-T4RM), ha avuto come obiettivo quello di testare l'applicabilità di un processo di estrusione e stampa 3D con tecnica FDM di rifiuti da plastica RAEE. Il processo di riciclo ha il fine ultimo di recuperare meccanicamente il PP presente in questi rifiuti. Inoltre, allo scopo di valutare la possibilità di recuperare meccanicamente questo polimero da altre tipologie di rifiuto, sono stati testati dei processi di preparazione e lavaggio di reti di mitilicoltura.

Il PP isotattico vergine, a causa dell'elevata cristallinità che determina un alto ritiro volumetrico, presenta varie problematiche nei processi di additive manufacturing. Per questo motivo, per migliorare estrudibilità e stampabilità del polipropilene, si può considerare di realizzare delle miscele per ottenere dei copolimeri a blocchi (cPP come PP INEOS 500-GA20) o copolimeri statistici (racoPP come PP Centaur). Generalmente i blend polimerici presentano un 5-15% di PE che modifica la risposta reologica del polimero, includendo la viscosità elongazionale e migliorando la cristallizzazione e la resistenza a trazione. Un'altra alternativa per migliorare il comportamento viscoelastico del polipropilene riguarda l'additivazione con una carica inorganica quale potrebbe essere il talco, per migliorare l'economicità, le proprietà meccaniche e l'estrudibilità a discapito della resistenza termica, all'alto impatto e all'invecchiamento (come PP PLene e PP RAEE).

In seguito alle varie analisi di caratterizzazione dei campioni di PP commerciale (PP Centaur, PP PLene T15 e PP INEOS 500-GA20) e PP da riciclo (PP NET e PP RAEE HIGH e LOW ADD), è stato possibile valutare l'estrudibilità al variare di composizione e additivazione.

L'analisi FTIR-ATR del PP RAEE ha permesso di identificare qualitativamente le specie presenti, cioè PP e talco, e di classificare il campione in HIGH ADD e LOW ADD. L'analisi termica TG/DSC ha confermato la specie polimerica presente e ha evidenziato come l'additivazione influenzi in modo significativo la degradazione del PP: il talco rende più sensibili i polimeri all'invecchiamento, incrementando bruscamente il valore della velocità di degradazione termica. L'analisi immediata, invece, ha consentito di quantificare la percentuale di talco presente, pari al 27.5% per l'HIGH ADD e al 13.3% per il LOW ADD. Anche le prove calorimetriche evidenziano l'influenza dell'additivo, con un valore del potere calorifico che diminuisce all'aumentare del quantitativo di talco. L'analisi elementare, con i risultati dell'analisi immediata e della concentrazione di alogenuri tramite cromatografo ionico, ha permesso di valutare la possibilità che nei campioni RAEE siano presenti composti fosfati impiegati come ritardanti alla fiamma. Questa ipotesi sembra essere avvalorata oltre che dall'assenza di cloruri e bromuri, utilizzati in genere come ritardanti di combustione, anche da un quantitativo di ossigeno non riconducibile unicamente all'ossidazione del polimero.

Il campione PP NET ha subito una puntuale analisi merceologica e classificazione, vista la consistente eterogeneità del campione, costituito da reti in PP, da una componente organica (alghe, residui conchigliari e filamenti di bisso), da una componente inorganica calcarea e da rifiuti vari estranei alla ricerca correlati alle attività di allevamento (corde, guanti, etc). L'analisi FTIR-ATR, l'analisi termica TG/DSC e l'analisi immediata hanno permesso di identificare la composizione polimerica delle reti, costituite da un blend PP/PE che non contiene additivi inorganici. Questo è stato confermato dall'analisi immediata che ha evidenziato che gli unici elementi presenti sono il C e il H, nello stesso rapporto del PE e del PP vergine.

La determinazione dell'MFI ha evidenziato come sia il PP RAEE che il PP NET presentino caratteristiche di estrudibilità paragonabili a quelli di granulati e filamenti commerciali normalmente venduti per l'additive manufacturing. All'aumentare del quantitativo di talco si nota come nel PP RAEE diminuisca l'MFI, aumentando la processabilità del campione. Ulteriori studi potrebbero essere condotti sulle variazioni dell'indice di fluidità al variare della percentuale di talco e PE in miscela.

I trattamenti di pulizia testati per il PP NET hanno evidenziato le criticità dell'eliminazione dei residui organici e calcarei adesi alle reti. L'unico trattamento efficace per ottenere un campione pulito è stato quello che ha previsto un bagno acido con HCl 1M per 1 ora, seguito da un lavaggio in acqua ossigenata 35% a T=50°C per 24 ore. A partire da questi parametri, come già detto, ulteriori studi potrebbero ottimizzare il processo e la gestione delle acque di lavaggio. La densificazione del campione pulito ha permesso una comminazione del PP NET, ottenendo una granulometria inferiore ai 4 mm, quindi una dimensione accettabile in un processo di estrusione a filo. Visto l'MFI del tutto paragonabile a granulati commerciali e la presenza del PE, che generalmente viene utilizzato dai fornitori per migliorare l'estrudibilità e la resistenza a trazione e all'impatto dei loro filamenti (come il PP PLene), il PP NET potrebbe essere idoneo per la realizzazione di un filamento stampabile con ottime proprietà meccaniche. Ulteriori studi potrebbero valutarne estrudibilità e stampabilità, ma comunque, la realizzazione di un granulato blend PE/PP con questo indice di fluidità, permette di considerare una innovativa modalità di riciclo meccanico per le reti da mitilicoltura nel campo dell'additive manufacturing.

I test di estrusione di PP INEOS 500-GA20 e PP RAEE HIGH ADD e LOW ADD hanno permesso di ottenere dei filamenti con regolarità del diametro medio adeguata a testarne la stampabilità. In particolare, i filamenti RAEE hanno mostrato parametri dimensionali dell'estruso del tutto paragonabili a quelli di filamenti commerciali. Le prove condotte su entrambi i campioni di PP RAEE hanno dimostrato che il materiale ha ottime potenzialità per il riciclo meccanico nel settore dell'additive manufacturing, grazie alla buona estrudibilità del fuso garantita dalla presenza del talco che, come additivo nel polipropilene, migliora le proprietà meccaniche e la lavorabilità dello stesso. Infatti, considerata la variabilità dei campioni derivante sia dall'eterogeneità della miscela iniziale, sia dalla differente tipologia di riempimento e parametri di stampa dei provini, risulta evidente come il PP RAEE mostri un modulo elastico e resistenza a snervamento similari a quelle del PP PLene e superiori a quelle del PP Centaur. Dati i risultati ottenuti e in considerazione del fatto che si tratta di rifiuti sottoposti ad un processo di riciclo meccanico, è possibile concludere che i filamenti di PP RAEE presentano delle buone proprietà meccaniche confrontabili con quelle dei filamenti commerciali, che ne potrebbero giustificare l'applicazione nel campo del riciclo meccanico. Questo rappresenta un traguardo veramente rilevante considerando l'origine del PP da riciclo, che ha già subito processi di degradazione e invecchiamento.

In conclusione, grazie all'ottimale stabilità dimensionale dei filamenti, sia il PP RAEE HIGH ADD che il LOW ADD hanno permesso di ottimizzare la definizione dei provini stampati, realizzando dei manufatti con un buon aspetto estetico e ottime prestazioni meccaniche. Questo rappresenta il raggiungimento dell'obiettivo prefissato, cioè la determinazione di parametri di processo ottimali per la realizzazione di stampe 3D a partire da un filamento riciclato da un materiale da rifiuto caratterizzato chimico-fisicamente.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI E SITOGRAFICI

- [1] Fondazione per lo sviluppo sostenibile, 2020, L'Italia del riciclo 2020.
- [2] Direttiva (UE) 2018/851 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 30 maggio 2018 che modifica la direttiva 2008/98/CE relativa ai rifiuti.
- [3] Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana, 2020, D. lgs. del 3 settembre 2020, n. 116.
- [4] Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana, 2006, D. lgs. del 3 aprile 2006, n. 152.
- [5] Direttiva (UE) 2019/904 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 5 giugno 2019 sulla riduzione dell'incidenza di determinati prodotti di plastica sull'ambiente.
- [6] PlasticsEurope. 2020, Plastics - The facts 2020. An analysis of European latest plastics production, demand and waste data.
- [7] IPPR Istituto per la Promozione delle Plastiche da Riciclo, 2019, Analisi quantitativa 2019, Materie plastiche riciclate utilizzate in Italia.
- [8] P. La Mantia, 1999, Recycling of polypropylene, Polypropylene, pp 701-705.
- [9] Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea, 2018, Direttiva 2018/849/UE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 30 maggio 2018 sui rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE).
- [10] Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea, 2002, Direttiva 2002/96/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 27 gennaio 2003 sui rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE).
- [11] Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, 2007, Decreto 25 settembre 2007, n. 185.
- [12] Centro di Coordinamento RAEE, 2020, Rapporto annuale RAEE CdC 2020.
- [13] M.A.R.E. Soc. coop. a r.l. Centro di Ricerca per la pesca e l'Acquacoltura, 2020, Relazione Finale - Progetto "Gestione e recupero dei rifiuti derivanti dall'attività di mitilicoltura con particolare riferimento alle calze in polipropilene" Azione 2.A.a) "Habitat marini e lagunari – Studi e ricerche".
- [14] Sito web National Oceanic and Atmospheric Administration, www.noaa.org, [Online], novembre 2021.
- [15] Ministero delle Politiche Agricole Alimentari e Forestali, 2001, Classificazione e modalità di recupero delle retine per la mitilicoltura - Art. 5 comma 1 D. Lgs. 226/2001 – MIPAAF.
- [16] I. Pasquon et al., 2004, Education, science, industry, and society, «La Chimica e l'Industria», 86, 30-32.
- [17] X. Wang et al., 2019, Versatile Propylene-Based Polyolefins with Tunable Molecular Structure through Tailor-Made Catalysts and Polymerization Process, Polypropilene.
- [18] H. A: Maddah, 2016, Polypropylene as a Promising Plastic: A Review, American Journal of Polymer Science, Vol. 6, pag 1-11.
- [19] S. Bruckner et al., 2016, Scienza e tecnologia dei Materiali Polimerici.

- [20] K. R. Vanapalli et al., 2021, Challenges and strategies for effective plastic waste management during and post COVID-19 pandemic, *Science of the Total Environment*, Vol. 750, Elsevier.
- [21] Comunicazione della Commissione al Parlamento Europeo, al Consiglio, al Comitato Economico e Sociale Europeo e al Comitato delle Regioni, 2018, *Strategia europea per la plastica nell'economia circolare*, Strasburgo, 16.1.2018.
- [22] S.M. Al-Salem et al., 2009, Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review, *Waste Management*, Volume 29, Issue 10, Elsevier, october 2009.
- [23] G. Ansanelli, 2019, Review delle prestazioni ambientali del processo di riciclo della plastica da RAEE per la stampa in 3D e del prodotto ottenuto, ENEA, gennaio 2019.
- [24] G. Occasi, 2021, Riciclo termochimico e meccanico di mascherine chirurgiche.
- [25] E. Iunolainen, 2017, Suitability of recycled PP for 3D printing filament, Arcada 2017.
- [26] N. Zander et al., 2019, Recycled polypropylene blends as novel 3D printing materials, *Additive Manufacturing*, Vol. 25, pag. 122-130, Elsevier, january 2019.
- [27] M.I Mohammed et al., 2018, The recycling of E-Waste ABS plastics by melt extrusion and 3D printing using solar powered devices as a transformative tool for humanitarian aid, 29th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium – An Additive Manufacturing Conference.
- [28] M. Bertolino, 2019, Sviluppo di formulazioni a base polipropilene con funzionalità di ritardo alla fiamma per stampa 3D.
- [29] O.S. Carneiro et al., 2015. Fused deposition modeling with polypropylene, *Materials & Design*, 83, 768–776.
- [30] Sito web di Wikipedia, enciclopedia online, https://it.wikipedia.org/wiki/Modellazione_a_deposizione_fusa, [online], novembre 2021.
- [31] Sito web di Italia 3D Print, <https://www.italia3dprint.it/guida-infill/>, [online], novembre 2021.
- [32] M. Spoerk et al., 2018, Optimisation of the Adhesion of Polypropylene-Based Materials during Extrusion-Based Additive Manufacturing. *Polymers* 2018, 10, 490.
- [33] G. Baldassare, 2019, Invecchiamento accelerato del polipropilene caricato con talco.
- [34] Y. Ryu et al., 2019, Shrinkage Optimization in Talc- and Glass-Fiber-Reinforced Polypropylene Composites, *Materials* 2019, 12(5), 764;
- [35] Y. Fujii et al., 2019, Modifying the rheological properties of polypropylene under elongational flow by adding polyethylene *Journal of Rheology* 63, 11.
- [36] I. Calafel et al., 2020, Searching for rheological conditions for FFF 3D printing with PVC based flexible compounds, *Materials* 2020, 13 (1).
- [37] M. Bertolino et al., 2021, Designing 3D printable polypropylene: Material and process optimisation through rheology, *Additive Manufacturing* 40 (2021).
- [38] Sito web dell'azienda Form Futura, <https://www.formfutura.com/>, [Online], novembre 2021.
- [39] Sito web dell'azienda Treed Filaments, <http://treedfilaments.com/>, [Online], novembre 2021.
- [40] Sito web dell'azienda Ineos, <https://www.ineos.com>, [Online], novembre 2021.

[41] M Spoerk et al., 2020, Material extrusion-based additive manufacturing of polypropylene: A review on how to improve dimensional inaccuracy and warpage, J. Appl. Polym. Sci., 137, 48545.

[42] Regolamento (UE) 2019/1021 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 20 giugno 2019 relativo agli inquinanti organici persistenti (rifusione).

[43] Sito web dell'azienda Plastore, <https://plastore.it>, [Online], novembre 2021.

[44] Sito web dell'azienda Nevicolor, <https://www.nevicolor.it>, [Online], novembre 2021.

