

**Borse di dottorato di ricerca finanziate da Regione Lombardia nell'ambito dell'Accordo di collaborazione con ENEA/Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie, l'Energia e lo Sviluppo sostenibile (DGR n. 7792 del 17/01/2018 e 5321 del 4/10/2021).**

## **UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA**

Dottorato in: Ingegneria meccanica industriale e industriale.

**Anna Gobetti:** tecnologie e relazioni di filiera per un nuovo ecosistema industriale: l'applicazione della simbiosi industriale nel settore dei metalli.

### **Abstract**

Negli ultimi anni l'attenzione globale si è sempre più focalizzata verso uno sviluppo sostenibile spostandosi maggiormente verso un modello di economia circolare. Spesso questo concetto viene associato alla gestione e alla valorizzazione dei rifiuti, ma esso comprende tutto il ciclo di vita di un prodotto, dalla progettazione al fine vita, con lo scopo idealmente, di generare zero rifiuti. Nella realtà produttiva purtroppo difficilmente questo è realizzabile, perciò prendendo a modello la biosfera, la simbiosi industriale è una branca dell'ecologia industriale che coinvolge industrie tradizionalmente dissimili in un approccio collettivo che implica lo scambio fisico di materiali, energia, acqua e sottoprodotti per ottenere vantaggi economici oltre che ambientali. Le chiavi della simbiosi industriale sono la collaborazione e le possibilità sinergiche offerte dalla vicinanza geografica. Esistono diversi modelli di simbiosi industriale, quello proposto in questo progetto è il modello sviluppato dall' ENEA, cosiddetto "a rete" che tramite un'analisi del contesto territoriale e dei settori produttivi individua possibili flussi simbiotici e fa in modo di mettere in contatto tra loro anche aziende del tutto dissimili.

È in tale contesto che questo progetto di dottorato si colloca. Lo scopo del lavoro è stato quello di eseguire una caratterizzazione ingegneristica relativa ad una nuova applicazione della scoria da forno elettrico ad arco, come filler in matrici polimeriche, con particolare focus sulla gomma vulcanizzata; parallelamente è stato eseguito uno studio di questi due settori, tradizionalmente molto lontani tra loro nell'ottica implementare una simbiosi industriale basata appunto sullo scambio della scoria. Questa attività di è stata condotta con il supporto e la guida dell'ENEA. Il motivo per cui sono stati scelti questi settori è che da una parte l'Italia è il principale produttore europeo di acciaio da forno elettrico, e più del 50% delle grandi imprese italiane di trova in Lombardia; conseguentemente in questo territorio viene prodotta una ingente quantità di scoria. Nonostante la scoria venga già riutilizzata nel settore delle costruzioni come aggregato artificiale, è stato stimato che purtroppo ancora un 30% venga smaltito in discarica (Federacciai, Rapporto Sostenibilità 2021). Per questo motivo è necessario studiare nuove applicazioni per tale materiale. Nel 2015 è stata proposta per la prima volta l'applicazione innovativa della scoria come filler in matrici di polipropilene e resina epossidica (Cornacchia et al., JOM,2015). Nella presente ricerca ci si è focalizzati su matrici elastomeriche data la distribuzione geografica delle imprese operanti nel settore delle guarnizioni: si è stimato che, anche in questo caso, più del 50% delle grandi imprese è situata in Lombardia. Oltre a questa condizione certamente favorevole per l'implementazione di una simbiosi industriale è stato riscontrato un elevato interesse da parte di entrambi i settori, quello dell'acciaio e quello della gomma, a sviluppare lo studio di materiali elastomerici additivati con scoria nera da forno elettrico dati i potenziali vantaggi non solo ambientali ma anche economici che se ne potrebbero trarre.

Il tema della valorizzazione dei rifiuti non è un tema sensibile unicamente per i produttori di acciaio per quanto riguarda la scoria, ma anche per i produttori di articoli in gomma in quanto diversamente dai materiali termoplastici essa non è riprocessabile con il solo apporto del calore a causa dei legami chimici che vengono formati nel processo di vulcanizzazione. La produzione di pezzi in gomma porta

con sé una considerevole percentuale di scarto, non dovuto a difettosità ma intrinseco nel processo. Ad oggi esistono dei processi di de-vulcanizzazione ma non sono comunemente attuati principalmente per i costi ancora troppo elevati. A tale proposito, in questo progetto di dottorato gli scarti industriali da articoli tecnici e anche il polverino di pneumatico fuori uso (data la sua grande rilevanza ambientale) sono stati riciclati tramite un processo semplice di calandratura senza l'aggiunta di additivi. L'influenza della scoria come filler è stata valutata anche in questi ultimi.

Il lavoro svolto è strutturato in una prima parte di revisione della letteratura, articolato come segue:

I) Analisi dei concetti di economia circolare, ecologia industriale e simbiosi industriale al fine di definirne caratteristiche e mutue relazioni. Particolare attenzione è stata prestata al concetto di simbiosi industriale in termini di origini, definizione e modelli. Il modello "a rete" proposto dall'ENEA sarà quello adottato nel capitolo dedicato alla simbiosi industriale potenziale basata sul trasferimento della scoria tra il settore dell'acciaio e della gomma in Lombardia.

II) Analisi del settore dell'acciaio, in particolar modo della scoria d'acciaio. È stata riportata una panoramica delle varie tipologie di scorie derivanti dai diversi processi e/o fasi di processo con le relative caratteristiche. In particolar modo ci si è focalizzati sulla scoria nera da forno elettrico ad arco, oggetto di questo studio per cui è stata riportato più nel dettaglio il processo produttivo e le metodologie di caratterizzazione. Potenzialmente la scoria nera rilascia metalli pesanti pericolosi per l'ambiente e per l'uomo, per questo motivo in letteratura sono riportati metodi che rendano la scoria più stabile da un punto di vista della lisciviazione per un riutilizzo sicuro della stessa.

III) Analisi dei metodi di caratterizzazione delle matrici polimeriche caratterizzate. Dopo una breve panoramica sulla caratterizzazione della resina epossidica (matrice polimerica termoindurente) è stata analizzata più nel dettaglio la matrice elastomerica. La gomma nitrilica utilizzata, NBR (Nitrile-butadiene rubber) è stata descritta in termini di proprietà e applicazioni prima di passare ai processi produttivi di articoli tecnici che comportano lo scarto sopra menzionato. La seconda matrice elastomerica caratterizzata è stato il polverino di pneumatico fuori uso (PFU) riciclato, per cui è stata fatta una revisione della letteratura circa la gestione e i possibili utilizzi.

Infine, un paragrafo è stato dedicato alla caratterizzazione della gomma vulcanizzata in termini di:

- cinetica di vulcanizzazione tramite curva reometrica;
- densità di reticolazione;
- proprietà meccaniche statiche, ovvero la durezza (con focus sulle diverse scale utilizzate nell'industria della gomma), e il comportamento a trazione e a compressione;
- valutazione del comportamento viscoelastico (rilassamento degli sforzi, creep, deformazione permanente ed effetto Mullins);
- comportamento dinamico meccanico al variare di temperatura e frequenza, e ampiezza di deformazione. Le gomme addivate con carbon black presentano un andamento non lineare del modulo conservativo dinamico, che all'aumentare della deformazione imposta cala in modo significativo.
- interazione tra carica e matrice tramite diverse procedure sperimentali sia sulla gomma vulcanizzata che non;
- comportamento tribologico.

Una seconda parte relativa all'attività sperimentale svolta, suddivisa nelle diverse matrici polimeriche caratterizzate:

I) Confronto del comportamento meccanico di una resina epossidica additivata con scoria e con sabbia di fiume al fine di proporre un materiale di scarto come alternativa a un materiale naturale nelle cosiddette malte epossidiche. La scoria utilizzata è stata caratterizzata in termini di composizione chimica e fasi mineralogiche, inoltre è stato valutato il comportamento a lisciviazione della scoria inglobata all'interno della matrice polimerica. Si è evidenziato come la scoria rappresenti una valida alternativa alla sabbia da un punto di vista di performance meccaniche del composito e

come la lisciviazione della scoria inglobata venga ridotta al di sotto dei limiti imposti per il riutilizzo sicuro della scoria.

II) Caratterizzazione di una NBR standard additivata con una crescente percentuale di scoria. La scoria utilizzata anche in questo caso è stata caratterizzata in termini di composizione chimica, fasi mineralogiche e comportamento a lisciviazione. Come per la resina epossidica, la lisciviazione degli elementi pesanti è ridotta nel momento in cui la scoria viene inglobata nella gomma (al di sotto delle soglie imposte per lo smaltimento in discarica come inerte). Da un punto di vista del composito, è stata condotta una caratterizzazione a tutto tondo evidenziando un irrigidimento globale che in applicazioni di tenuta può comportare un vantaggio. È stata inoltre valutata l'interazione tra scoria ed NBR, e i risultati sperimentali portano ad affermare che tale interazione esista.

III) Caratterizzazione di sfrido industriale NBR, e influenza della scoria in diverse granulometrie. È stato riscontrato che nonostante lo sfrido riprocessato tramite un processo semplice come la calandratura e il successivo stampaggio a compressione non consenta di creare geometrie complesse le sue proprietà meccaniche si mantengono globalmente buone senza alterazioni nella struttura chimica dovute a ossidazione o degradazione del materiale (spettro ATR-FTIR). Per quanto riguarda la scoria, anche in questo caso è stato evidenziato un irrigidimento e da un punto di vista di interazione carica-matrice sembra che questa aumenti per granulometrie più fini grazie a una maggiore superficie di adesione.

IV) Il carbon black è il filler più utilizzato nell'industria della gomma grazie alla sua spiccata proprietà di rinforzo. Tuttavia, l'impatto ambientale legato alla sua produzione è enorme. Per questo motivo negli ultimi anni si stanno studiando filler alternativi. In questo capitolo la scoria è stata utilizzata in matrice NBR come filler sostitutivo e parzialmente sostitutivo del carbon black al fine poter ridurre anche solo parzialmente l'utilizzo di questo prodotto inquinante. I risultati sperimentali hanno evidenziato come per alcune proprietà meccaniche la gomma additivata con scoria possa rappresentare una alternativa a gomme standard. Sono state inoltre condotte delle prove di stampaggio a iniezione sulla base di dati di laboratorio che non evidenziavano differenza tra la cinetica di reticolazione della gomma additivata con carbon black e con scoria. Tuttavia, è emersa qualche problematica nella processabilità della gomma additivata scoria, perciò saranno necessarie ulteriori prove di processo.

V) Caratterizzazione di polverino PFU riciclato e additivato con scoria da forno elettrico. Il processo di riciclo tramite calandratura a freddo e senza additivi ha permesso di ottenere un materiale coeso e compatto. La scoria, il cui tasso di lisciviazione di metalli pesanti è ridotto nella matrice PFU, permette variare alcune proprietà come la durezza, la conducibilità termica, e il coefficiente di attrito ampliando lo spettro delle possibili applicazioni del PFU tramite l'aggiunta di un altro materiale di scarto.

VI) Analisi di una simbiosi industriale potenziale tra il settore dell'acciaio e quello della gomma. L'implementazione della simbiosi industriale da un punto di vista normativo prevede che i materiali scambiati non siano classificati come "rifiuti" ma bensì come "sottoprodotti". Per questo motivo è stata analizzata la normativa riguardante i sottoprodotti (con le relative criticità), quella dei rifiuti e all'interno del contesto della scoria anche la recente proposta del tavolo scorie di Regione Lombardia relativa alla cessazione della qualifica di rifiuto. In questo contesto, sono stati individuati possibili percorsi simbiotici tra il settore acciaio e il settore gomma tramite banca dati AIDA e codici ATECO 2007. La Lombardia è risultata essere la regione più densa sia di imprese operanti nei suddetti settori, perciò, la suddivisione è stata approfondita anche a livello provinciale. Questa suddivisione geografica è stata poi affiancata dalla classificazione per tipologia di impresa (micro, piccola, media e grande) in accordo con Raccomandazione dell'Unione Europa n. 2003/361/CE. Sulla base delle informazioni raccolte sono state fatte delle considerazioni anche a livello economico sui potenziali benefici dell'utilizzo della scoria come filler in matrici elastomeriche.

I risultati ottenuti in questi 3 anni di dottorato circa l'applicazione della scoria come filler in matrici polimeriche sono incoraggianti in quanto da una parte la problematica principale del riutilizzo della scoria, ovvero la lisciviazione dei metalli pesanti, può essere superata in questa applicazione, e dall'altra è possibile formulare gomme, riciclate e non, con diverse quantità e dimensioni della scoria come filler in funzione dell'applicazione finale.

### **Pubblicazioni**

- Stabilized Waste Material Instead of Calcite to Produce Sustainable Composites Anna Gobetti, Annalisa Zacco, Stefania Federici, Laura E. Depero and Elza Bontempi Applied Sciences 2020
- Application of short-term methods to estimate the environmental stress cracking resistance of recycled HDPE Anna Gobetti, Giorgio Ramorino Journal of Polymer research 2020
- EAF Slag as filler in vulcanized rubber Anna Gobetti, Giovanna Cornacchia, Marco La Monica, Massimo Svanera, Giorgio Ramorino Atti di convegno SUN 2021
- Post-consumer tires as a valuable resource: review of different types of material recovery Miche Battista, Anna Gobetti, Silvia Agnelli, Giorgio Ramorino Environmental Technology Reviews 2021
- Innovative reuse of electric arc furnace slag as filler for different polymer matrixes Anna Gobetti, Giovanna Cornacchia, Giorgio Ramorino Minerals MDPI 2021
- Characterization of EAF slag filled epoxy screed composites Anna Gobetti, Alessandro Riboldi, Giovanna Cornacchia, Giorgio Ramorino, Laura E. Depero Sustainable materials and technologies 2021
- Reuse of electric arc furnace slag as filler for Nitrile Butadiene Rubber Anna Gobetti, Giovanna Cornacchia, Giorgio Ramorino JOM 2022
- Effect of static offsets on the nonlinear dynamic mechanical properties of human brain tissue Giorgio Ramorino, Anna Gobetti, Giovanna Cornacchia, Elena Roca Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 2022
- Analysis of the synergies of industrial symbiosis concerning the steel waste in industrial areas Anna Gobetti, Giovanna Cornacchia, Marco La Monica, Giorgio Ramorino Atti di convegno SUN 2022
- Characterization of recycled Nitrile Butadiene Rubber scraps Anna Gobetti, Claudio Marchesi, Laura Eleonora Depero, Giorgio Ramorino Sustainable materials and technologies Submitted Mechanical Characterization of a new sustainable material:2022

### **Convegni**

- Il contributo ed il potenziale della Simbiosi industriale per la transizione ecologica Ecomondo, Rimini Fiera Poster 27/10/21
- Soluzioni eco innovative per la valorizzazione degli pneumatici fuori uso e dei residui di lavorazione a
- base gomma Ecomondo, Rimini Fiera Presentazione orale 28/10/21
- International meeting AIM materials and recycling Bergamo Presentazione orale 01/12/21 3rd Online International Conference on Sustainable Technology and Development Online Presentazione orale 11/04/22
- Tecnologie avanzate per la caratterizzazione delle gomme Unibs Presentazione orale 28/06/2022
- XXIV Convegno nazionale AIM- Associazione Italiana Macromolecole Trento Presentazione orale 04- 07/09/2022.

<https://www.openinnovation.regione.lombardia.it/it/iniziative/accordo-di-collaborazione-con-enea>