



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

## **INDICE**

<b>INTRODUZIONE</b> .....	<b>5</b>
<b>1 LA DEVULCANIZZAZIONE</b> .....	<b>8</b>
<b>2 PROCESSI DI RIUTILIZZO DEGLI PNEUMATICI FUORI USO ATTRAVERSO IL PROCESSO DI DEVULCANIZZAZIONE</b> .....	<b>11</b>
2.1 Riutilizzo di rifiuti in gomma attraverso la devulcanizzazione [1]. Recycling of rubber wastes by devulcanization.....	11
2.2 Dalla devulcanizzazione alla rivulcanizzazione: scelte di utilizzo di scarti di gomma da pneumatici per applicazioni tecniche [2]. From devulcanization to revulcanization: challenges in getting recycled tire rubber for technical applications.....	21
2.3 Metodo innovativo per la rigenerazione di rifiuti di gomma e sviluppo sostenibile [3]. An innovative method in the regeneration of waste rubber and sustainable development.....	26
2.4 Validazione sperimentale della teoria di Horikx da utilizzare nell'analisi della devulcanizzazione della gomma [4]. Experimental Validation of the Horikx Theory to be used in the rubber devulcanization analysis. ....	32
2.5 Progettazione di cicli “cradle to cradle” per prodotti elastomerici [5]. Designing of cradle to cradle loops for elastomer products.....	41
2.6 Devulcanizzazione di scarti di gomma da pneumatici con CO <sub>2</sub> supercritica: studio degli effetti dei parametri di processo sulla gomma devulcanizzata [6]. Devulcanization of scrap tire rubber with supercritical CO <sub>2</sub> : a study of the effects of process parameters on the properties of devulcanized rubber. ....	47
2.7 Influenza delle variabili di processo sulla devulcanizzazione chimica di gomma naturale vulcanizzata allo zolfo [7]. Influence of process variables on chemical devulcanization of sulfur-cured natural rubber.....	53
2.8 Devulcanizzazione meccanochimica di gomma naturale attraverso prodotti chimici [8]. Mechanochemical devulcanization of natural rubber vulcanized by dual function disulfide chemicals. ....	60



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

2.9 Studio sul riutilizzo della gomma degli pneumatici dei camion attraverso il processo di devulcanizzazione con difenildisolfuro [9]. Study on reuse of diphenyl disulfide devulcanized natural rubber from truck tires. ....	69
2.10 Devulcanizzazione della gomma naturale in compositi con diverse densità di crosslink distinti attraverso un estrusore bivate [10]. Devulcanization of natural rubber in composites with distinct crosslink densities by twin screw extruder. ....	75
2.11 Novità in merito al processo di devulcanizzazione della gomma naturale NR e proprietà della gomma devulcanizzata [11]. New route for devulcanization of natural rubber and properties of devulcanized rubber. ....	81
2.12 La devulcanizzazione della gomma proveniente dagli pneumatici di scarto attraverso le microonde [12]. Devulcanization of waste tire rubber by microwaves. ....	84
2.13 Devulcanizzazione con microonde della gomma proveniente dagli pneumatici [13]. Microwave devulcanization of ground tire rubber (GTR). ....	88
2.14 Acido tiosalicilico utilizzato come agente devulcanizzante nel processo meccanico-chimico [14]. Thiosalicylic acid as a devulcanizing agent for mechano-chemical devulcanization. ....	93
2.15 Il processo di devulcanizzazione della polvere di scarto della gomma utilizzando tiobisfenolo come nuovo agente di recupero [15]. Devulcanization of waste rubber powder using thiobisphenols as novel reclaiming agent. ....	99
2.16 Influenza delle condizioni di devulcanizzazione della gomma da pneumatico sulle proprietà del suo termoplastico vulcanizzato con copoliestere [16]. Influence of ground tire rubber devulcanization conditions on properties of its thermoplastic vulcanizate blends with copolyester. ....	105
2.17 Studio dell'influenza delle condizioni di devulcanizzazione sulle caratteristiche dei vulcanizzati basati sul recupero [17]. Study on the influence of devulcanization conditions on the reclaim-based vulcanizates operation characteristics. ....	116
2.18 Il recupero termomeccanico degli pneumatici a bassa temperatura effettuato con estrusore: efficienza e limiti [18]. Thermomechanical reclaiming of ground tire rubber via extrusion at low temperature: efficiency and limits. ....	119
2.19 Adattamento delle proprietà della gomma da pneumatici combinata con polietilene ad alta densità attraverso la tecnologia della devulcanizzazione superficiale in sito [19]. Tailoring the	



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

properties of ground tire rubber/high-density polyethylene blends by combining surface devulcanization and in-situ grafting technology.....	124
2.20 Effetto della temperatura sul processo di devulcanizzazione della gomma di scarto da pneumatici con etanolo supercritico [20]. Effect of temperature on devulcanization of waste sidewall rubber by supercritical ethanol. ....	128
2.21 Fabbricazione di compositi di gomma magnetica riciclando polveri di gomma di scarto mediante un processo di modifica della superficie in situ e semi-devulcanizzazione assistito da microonde [21]. Fabrication of magnetic rubber composites by recycling waste rubber powders via a microwave-assisted in situ surface modification and semidevulcanization process.....	132
2.22 Proprietà meccaniche dei fogli di gomma prodotti da stampaggio diretto della polvere ottenuta dagli pneumatici [22]. Mechanical properties of rubber sheets produced by direct molding of ground rubber tire powder. ....	137
2.23 Devulcanizzazione a microonde di gomma per pneumatici e applicabilità in mescole SBR [23]. Microwave devulcanization of ground tire rubber and applicability in SBR compounds. ....	146
2.24 Devulcanizzazione termo-meccanica e riciclaggio dei rifiuti dell'industria della gomma [24]. Thermo-mechanical devulcanization and recycling of rubber industry waste. ....	155
2.25 Effetti sinergici della plastificazione del bitume e del trattamento a microonde sulla devulcanizzazione e breve termine degli pneumatici da strada [25]. Synergistic of bitumen plasticization and microwave treatment on short term devulcanization of ground tire rubber.....	164
2.26 Impatto dell'irradiazione gamma sulla gomma stirene butadiene vergine miscelata con gomma di scarto devulcanizzata con ultrasuoni [26]. Impact of gamma irradiation on virgin styrene butadiene rubber blended with ultrasonically devulcanized waste rubber. ....	174
2.27 Recupero termo-meccanico della gomma: relazione tra proprietà dei materiali ed energia meccanica specifica [27]. Thermo-mechanical recycling of rubber: relationship between material properties and specific mechanical energy. ....	179
2.28 Implicazioni dell'uso della silice come riempitivo attivo nei composti di pneumatici da autovetture sulle opzioni di recupero [28]. Implications of the use of silica as active filler in passenger car tire compounds on their recycling options. ....	189



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

2.29 Devulcanizzazione degli pneumatici attraverso l'utilizzo di diversi ceppi di batteri: ottimizzazione delle condizioni di coltura con il metodo Taguchi [29]. Devulcanization of ground tires by different strains of bacteria: optimization of culture condition by Taguchi method.....	197
2.30 Devulcanizzazione efficace della gomma degli pneumatici effettuata utilizzando solventi eutettici profondi a base di cloruro di colina [30]. Effective devulcanization of ground tire rubber using choline chloride based deep eutectic solvents. ....	202
<b>3 ATTIVITA' DI SPERIMENTAZIONE DI UN POSSIBILE RECUPERO DEGLI PNEUMATICI FUORI USO ...</b>	<b>205</b>
<b>4 CONCLUSIONI .....</b>	<b>207</b>



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

## INTRODUZIONE

Il presente studio è stato commissionato dalla società consortile Ges.Tyre Scrl con la finalità di analizzare nel dettaglio, attraverso la consultazione di pubblicazioni scientifiche internazionali, il particolare processo di trattamento degli pneumatici fuori uso (PFU) definito *devulcanizzazione*. Il rifiuto che si origina dalle attività di ricambio degli pneumatici o dalle attività di demolizione dei veicoli su cui gli pneumatici sono stati montati costituisce una risorsa preziosa e suscettibile di reimpiego in processi finalizzati alla produzione sia di energia sia di nuove materie prime, con importanti ed evidenti benefici ambientali, economici e sociali. Gli pneumatici fuori uso sono quei rifiuti generati quando gli pneumatici montati su auto, moto o mezzi pesanti giungono a fine vita e non possono essere più riutilizzati sui mezzi o rigenerati, ricoprendone il battistrada. Se raccolti e gestiti correttamente gli PFU possono però diventare una risorsa perché al loro interno contengono gomma, acciaio e fibre tessili che attraverso un processo di riciclo possono generare materie prime seconde.

In particolare, i polverini e granuli di gomma ottenuti dalla riduzione volumetrica degli pneumatici, se sottoposti ad azione meccanica, chimica, termica o irradiati con ultrasuoni, subiscono un processo definito devulcanizzazione, con risultati variabili in funzione del materiale di partenza e della tecnologia utilizzata. Esso permette di riottenere una materia prima seconda attraverso la rottura dei legami creati tra le catene polimeriche durante la fase di vulcanizzazione.

La società Ges.Tyre Scrl, con sede a Brescia in via della Volta n.183, iscritta al Registro Imprese di Brescia con REA: 528882 è nata per riunire l'esperienza e la professionalità di un gruppo di importatori di pneumatici che si propongono di fornire alla comunità un efficiente servizio di raccolta e recupero degli pneumatici fuori uso nella più stretta osservanza delle normative e nel massimo rispetto per l'ambiente e la salute dei cittadini. Pertanto, ha incaricato la scrivente di effettuare un'attività di ricerca focalizzando l'attenzione sul trattamento meccanico-chimico e sull'utilizzo di



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

determinati agenti devulcanizzanti mirati ad ottenere un prodotto finale con caratteristiche ideali per il riutilizzo in determinati campi applicativi, al fine di realizzare prodotti tecnici innovativi a basso impatto ambientale. Tale approfondimento si inserisce infatti in un contesto legislativo ben chiaro in quanto, con l'applicazione del nuovo Testo Unico Ambientale - Decreto Legislativo 152/2006 e del Decreto Legislativo 36/2003 sulle discariche di rifiuti, non è più possibile smaltire gli PFU in discarica. Con tale divieto, e considerato che fino a poco tempo fa una percentuale molto elevata degli PFU aveva tale destinazione finale, si rende necessario e obbligatorio trovare idonee forme alternative di valorizzazione delle ingenti quantità che ogni anno si producono. Occorre inoltre evidenziare che, come tutte le attività, al fine di riuscire ad inserire sul mercato nuovi prodotti, risulta di fondamentale importanza garantire sia elevati standard tecnici di qualità, affidabilità e rispondenza alle normative di settore ma, soprattutto, essere competitivi anche a livello economico. Gli pneumatici, e la gomma vulcanizzata in genere, presentano una struttura reticolata che rende non semplice il loro recupero soprattutto per i costi di realizzazione connessi alle varie tecnologie di riciclo. La devulcanizzazione della gomma costituente gli pneumatici non è solo un potenziale metodo di riciclo degli stessi, ma rappresenta, allo stato attuale, l'approccio più promettente per risolvere le difficoltà legate al problema di impatto ambientale causato dalle enormi quantità di pneumatici a fine vita. Attraverso il processo definito devulcanizzazione la gomma viene riportata ad una struttura chimica vicina a quella dell'elastomero di partenza; questo ne permette l'aggiunta alle normali mescole. La devulcanizzazione, in genere, è effettuata in autoclave mediante processi termochimici sfruttando l'azione congiunta di temperatura, pressione ed additivi chimici. La composizione delle gomme riciclate è molto simile a quella del materiale vergine di provenienza. Sotto forma di granulato o polverino, può entrare a far parte delle mescole utilizzate dall'industria per numerose applicazioni. Esistono però dei limiti in peso per l'impiego della MPS nella realizzazione di nuovi manufatti. I limiti sono dovuti



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



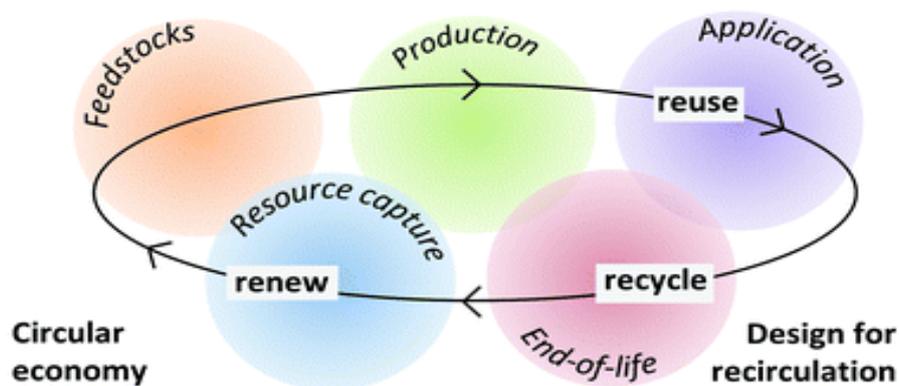
**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

all'impossibilità di rilavorare tal quale la gomma vulcanizzata e che variano a seconda delle tecnologie impiegate e delle prestazioni richieste al prodotto finale.

Il concetto di “*economia circolare*” assume attualmente una valenza predominante in quanto le sostanze di cui sono fatti i prodotti saranno sempre più trattate come una risorsa uguale alle materie prime e non più solamente smaltite.

La prospettiva è quindi mirata alla valorizzazione delle attività finalizzate al riutilizzo degli pneumatici a fine vita (PFU).





UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



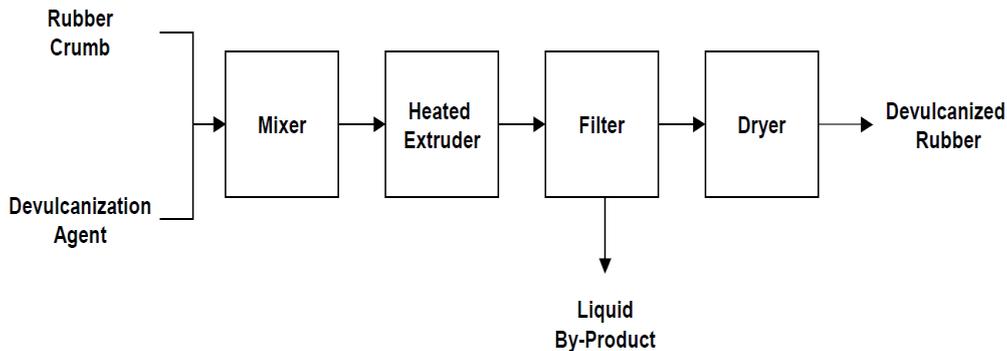
**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

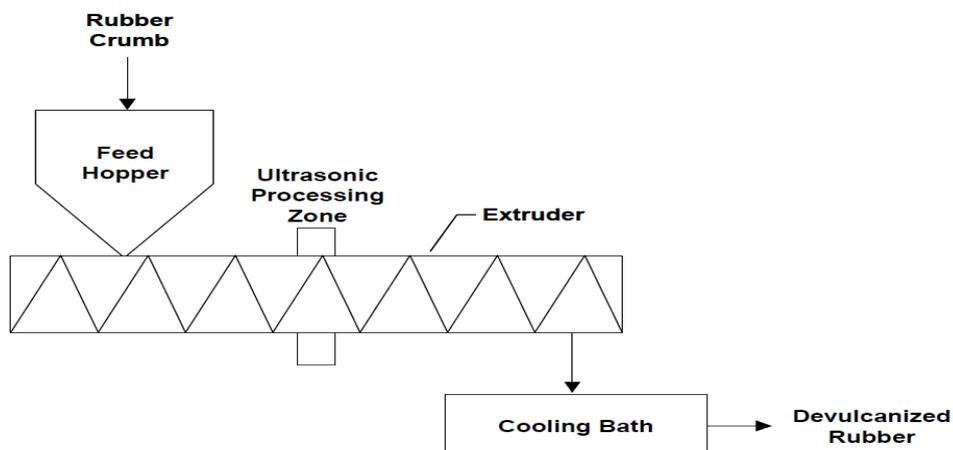
## 1 LA DEVULCANIZZAZIONE

La devulcanizzazione è il processo attraverso cui si cerca di scindere i legami chimici tra gomma e zolfo, creati grazie alla vulcanizzazione, e responsabili delle proprietà elastiche e di resistenza meccanica che fanno della gomma un materiale molto apprezzato. La devulcanizzazione prevede l'utilizzo di processi chimici, termici e meccanici che risultano essere altamente inquinanti, in quanto potrebbero rilasciare gas tossici nell'ambiente; inoltre, richiedono un ingente consumo energetico. A causa dell'utilizzo di additivi chimici o di alte temperature, c'è un elevato rischio che si rompano anche le catene polimeriche che costituiscono la gomma stessa, la quale verrebbe denaturata perdendo tutte le sue caratteristiche chimiche e fisiche. In particolare, di seguito vengono elencate le diverse modalità attualmente utilizzate per tale processo:

- a) **chimica**: viene aggiunto al polverino di gomma una quantità di reagenti chimici a temperature e pressioni elevate specifiche. Una volta terminato il processo, i residui vengono risciacquati, filtrati ed asciugati per eliminare le eventuali impurità chimiche indesiderate. Possono essere utilizzati diversi agenti devulcanizzanti e, a seconda della tipologia scelta e delle caratteristiche della materia prima impiegata, si otterranno delle diverse sostanze in uscita dal reattore. Ad esempio, utilizzando disolfuri nel processo si potrebbe ottenere la formazione di idrogeno solforato ( $H_2S$ ), metile o altri tioli (composti organici assimilabili ad alcoli in cui l'atomo di ossigeno è stato sostituito da un atomo di zolfo, aventi quindi formula generale R-SH: il gruppo funzionale SH viene denominato sia come gruppo tiolo che come gruppo solfanile). Poiché la produzione di pneumatici utilizza ossido di zinco e carbonato di zinco, la devulcanizzazione chimica potrebbe anche produrre particelle metalliche sospese nell'aria; pertanto prima del rilascio in atmosfera è necessario prevederne un trattamento specifico.

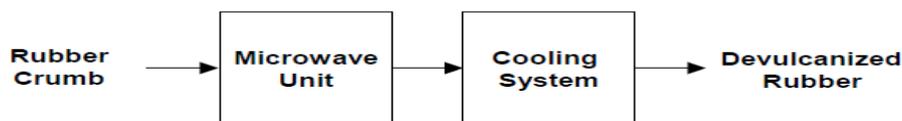


b) ultrasuoni: in tale metodologia i residui vengono caricati in testa ad una tramoggia e successivamente introdotti in un estrusore che tramite un'azione meccanica riscalda ed ammorbidisce la gomma. Successivamente il materiale viene sottoposto all'azione di onde ultrasoniche con un'esposizione di pochi secondi. L'attività sinergica dell'energia ultrasonica, del calore, della pressione e dell'azione meccanica contribuisce alla devulcanizzazione della gomma. La temperatura raggiunta in questo processo è di circa 110°C quindi si genererà una minore emissione di vapore e dal momento che non vengono utilizzati additivi chimici per rompere i legami dello zolfo formati nella vulcanizzazione non si verificheranno nemmeno pericolose emissioni in atmosfera. Tuttavia, i residui gassosi verranno comunque trattati con filtri a carboni attivi.

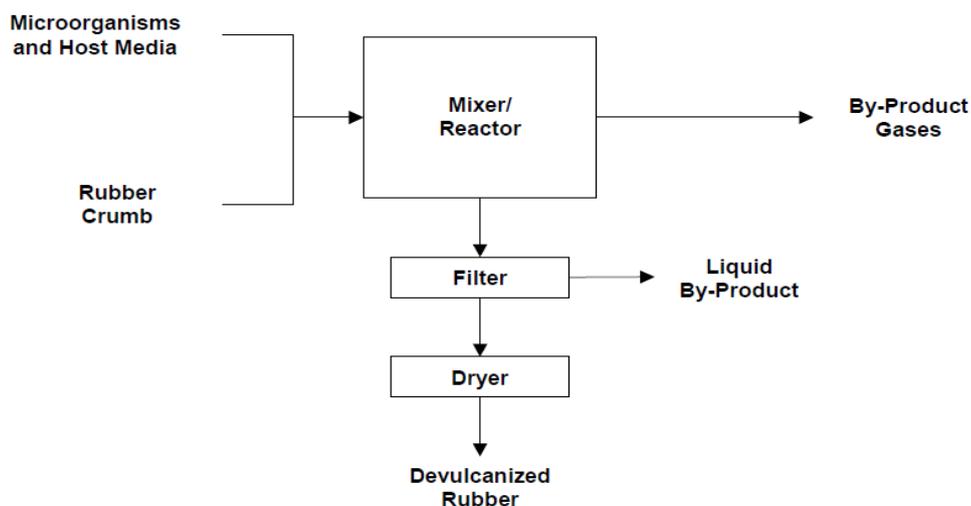




- c) microonde: questa metodologia utilizza l'energia controllata a microonde per devulcanizzare gli elastomeri contenenti zolfo. Il materiale da sottoporre a tale processo deve essere sufficientemente polare da poter accettare energia ad una velocità tale da poter generare il calore necessario per devulcanizzare la gomma.



- d) biologica: vengono utilizzati determinati microorganismi per attaccare i legami di zolfo formati durante la vulcanizzazione della gomma naturale. Il tempo di contatto biologico necessario per tale processo è variabile tra i 10 e poche centinaia di giorni. Detti microorganismi essendo dotati di vie metaboliche desolforanti riescono ad effettuare una rottura selettiva dei ponti zolfo presenti nella gomma vulcanizzata, senza intaccare la catena polimerica. I microorganismi impiegati, infatti, sono dotati di pathway metabolici, in cui specifici enzimi intervengono in maniera selettiva a catalizzare la rottura dei legami carbonio-zolfo e zolfo-zolfo della gomma, senza intaccare i polimeri costitutivi dell'elastomero stesso, il quale quindi non viene distrutto.





UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

## **2 PROCESSI DI RIUTILIZZO DEGLI PNEUMATICI FUORI USO ATTRAVERSO IL PROCESSO DI DEVULCANIZZAZIONE**

Di seguito vengono esposti gli estratti di alcuni articoli proposti sulle riviste internazionali di settore riguardanti gli studi effettuati in merito ai diversi processi di devulcanizzazione degli pneumatici fuori uso (PFU) che possono essere chimici, ad ultrasuoni, con microonde, biologici, termomeccanici oppure effettuati in condizioni particolari. L'elenco delle pubblicazioni citate, con i rispettivi articoli completi, è possibile visualizzarlo nella sezione allegati presente al termine dell'elaborato.

### **2.1 Riutilizzo di rifiuti in gomma attraverso la devulcanizzazione [1]. Recycling of rubber wastes by devulcanization.**

Lo smaltimento di pneumatici usati e rifiuti di gomma è una delle maggiori sfide della gestione dei rifiuti del XXI secolo. Una delle possibilità ecocompatibili di riciclare questo tipo di materiale è quella di superare la criticità dovuta alla rottura della loro struttura tridimensionale. Questo trattamento, chiamato devulcanizzazione, può essere definito come un processo che provoca la rottura selettiva dei legami chimici zolfo-zolfo (S-S) e carbonio-zolfo (C-S) senza danneggiare la rete dorsale e senza degradare il materiale. La gomma devulcanizzata può essere miscelata con gomma vergine o con altri tipi di matrici per dare nuovi composti senza generare una riduzione significativa delle proprietà meccaniche e fisiche. Molte tipologie di processi di devulcanizzazione sono presentati in letteratura: chimici, ultrasuoni, microonde, termomeccanici, ecc.. La devulcanizzazione termomeccanica basata sull'estrusione sembra essere la più adatta per essere applicata su scala industriale. La CO<sub>2</sub> supercritica è stata proposta come atmosfera verde che può essere utilizzata per migliorare questo tipo di devulcanizzazione. In effetti, sembra che in condizioni supercritiche, la CO<sub>2</sub> gonfia la gomma e allunga i collegamenti del solfuro, rendendoli più facili da rompere.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

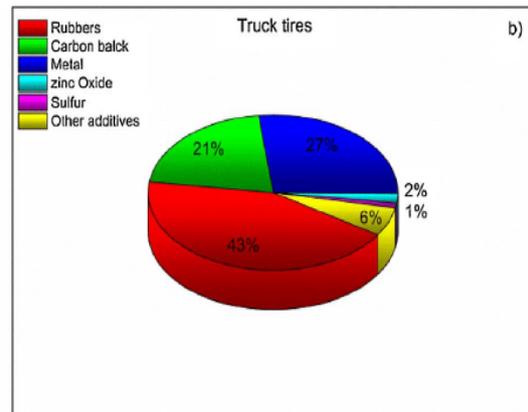
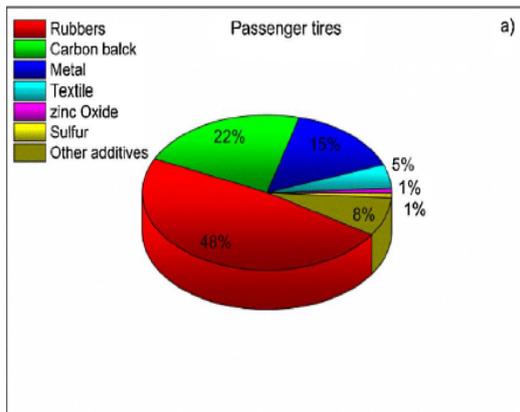
Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

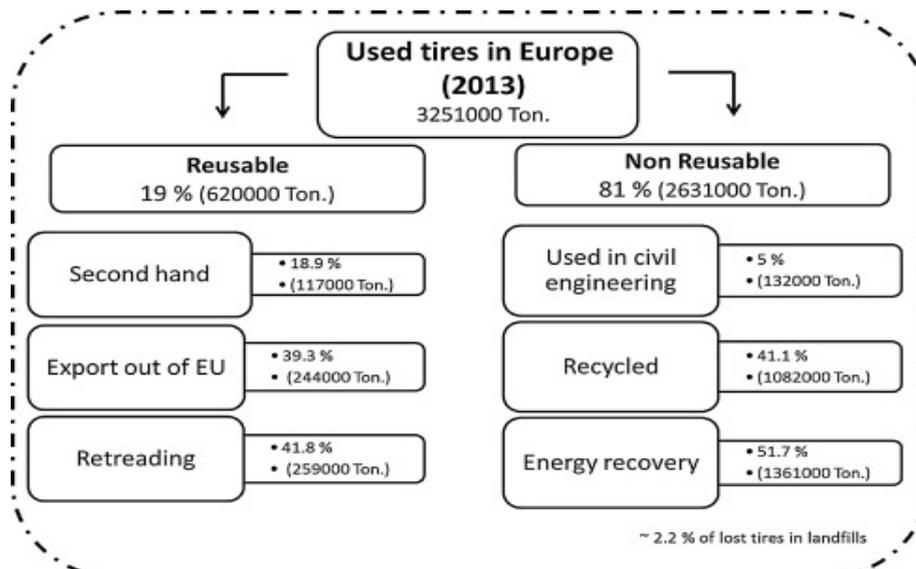
Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

L'estrazione supercritica è un'importante tecnica di separazione, impiegata in numerosi settori, attraverso cui vengono isolati determinati principi attivi sottoponendo la materia da estrarre ad alta pressione in presenza di un gas, principalmente CO<sub>2</sub>. L'estrazione con fluidi supercritici è una *Green Technology* che garantisce sostenibilità ambientale al processo e un alto grado di qualità e purezza del prodotto estratto. È una tecnologia pulita, selettiva, non necessita di alte temperature e rappresenta un'alternativa alla comune estrazione con solventi organici, altamente tossici per l'ambiente e l'uomo. L'anidride carbonica è utilizzata largamente per la sua non tossicità, rinnovabilità e stabilità, ricevendo notevoli attenzioni e investimenti per il suo potenziale come solvente per estrazioni allo stato supercritico (scCO<sub>2</sub>). A differenza dei procedimenti convenzionali, l'estrazione è selettiva verso i composti bioattivi ed evita prodotti finali impuri e successive fasi di recupero del solvente. L'anidride carbonica non è infiammabile ed è poco costosa, viene riciclata e il suo impiego su vasta scala stimolerebbe la cattura della CO<sub>2</sub> atmosferica contribuendo a bilanciare le emissioni di gas serra. Questo documento presenta una revisione della letteratura sul riciclaggio delle gomme mediante devulcanizzazione. Si concentra sulle diverse tecniche di devulcanizzazione utilizzate negli ultimi decenni. Particolare attenzione viene rivolta al metodo termomeccanico, quello in presenza di CO<sub>2</sub> supercritica e, infine, il processo termomeccanico combinato con atmosfera supercritica di CO<sub>2</sub>. Nella figura seguente si evidenzia la differente composizione, in percentuale in peso, dei diversi componenti degli pneumatici, per i veicoli passeggeri (PV) e per i camion (TV). La principale differenza tra la composizione degli pneumatici PV e TV risiede principalmente nel rinforzo in metallo. Nell'esempio, il 27% del peso di uno pneumatico TV è in acciaio contro il 15% per uno pneumatico PV. Un'altra differenza, non mostrata nella figura, è la percentuale di gomma naturale utilizzata. In effetti, le gomme per TV, essendo più sollecitate meccanicamente, contengono una proporzione maggiore di gomma naturale, mentre il PV ha una percentuale più alta di gomma sintetica.



a) Passenger tires and b) truck tires composition in percentage by weight.

Per quanto riguarda la vita utile, esistono due tipi di pneumatici: quelli riutilizzabili e quelli non riutilizzabili. I primi sono pneumatici che vengono inviati a società di ricostruzione che danno loro una seconda vita. I secondi sono pneumatici che non possono essere ricostruiti a causa di un danno avanzato, deformazione strutturale o alto degrado. Questi pneumatici sono materiali di partenza per il riciclaggio. La proporzione di pneumatici riutilizzabili in Europa nel 2013 è indicata nella figura seguente (fonte ETRMA 2015).





UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

Allo scopo di riciclare e riutilizzare le gomme vulcanizzate, è fondamentale trovare un modo sicuro per la loro devulcanizzazione, vale a dire una metodologia idonea per separare i loro legami di reticolazione. La devulcanizzazione della gomma è un processo in cui la gomma vulcanizzata di scarto viene trasformata nello stato in cui può essere rivulcanizzata, dopo la sua miscelazione e lavorazione. Indipendentemente dal metodo di devulcanizzazione, alcune delle principali catene polimeriche si rompono durante la devulcanizzazione e, quindi, le proprietà del materiale trattato sono diverse rispetto alla gomma originale. L'uso della gomma devulcanizzata può ridurre il costo dei prodotti finali. A seconda dell'applicazione desiderata, la gomma devulcanizzata può essere riutilizzata come ottenuta o miscelata in quantità diverse con gomma vergine o altri polimeri. Indipendentemente dal tipo di devulcanizzazione identificato, il primo step coincide sempre con la **macinazione** degli pneumatici fuori uso (PFU) con la finalità di ridurre le dimensioni della gomma di scarto. Tale processo può avvenire attraverso diverse tipologie:

- ✓ **temperatura ambiente:** processo meccanico nel quale la gomma vulcanizzata viene macinata a temperatura ambiente. Il tipo di mulino e il numero di volte che la gomma vulcanizzata passa attraverso lo stesso può determinare la dimensione finale e la distribuzione delle particelle di gomma. Il costo è relativamente basso e il sistema è di semplice impiego; tuttavia, questa opzione prevede due svantaggi principali: primo è la grande quantità di calore generato può degradare le particelle di gomma e secondo i costi di gestione diventano alti se vengono richieste granulometrie molto fini.
- ✓ **processo criogenico:** processo eseguito facendo passare la gomma nel mulino dopo averla preventivamente congelata utilizzando azoto liquido. Questa modalità può produrre un residuo di gomma di dimensioni più ridotte in modo più rapido e più pulito. Tuttavia, i costi risultano più alti rispetto al processo a temperatura ambiente in quanto incidono l'azoto liquido e la fase di asciugatura extra per rimuovere l'umidità dal prodotto finale.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

- ✓ **processo ad umido:** processo eseguito utilizzando acqua sia come lubrificante che come agente di raffreddamento. E' in grado di produrre polverino molto pulito e di dimensioni molto ridotte (da 10 a 20µm). Alla fine del processo è necessario asciugare il materiale. Un altro metodo è utilizzare un getto d'acqua: viene considerata una opzione ecologica in quanto l'acqua viene riciclata attraverso un circuito chiuso con basso consumo energetico e basse emissioni sonore. Le piccole particelle prodotte con questa metodologia possono essere utilizzate come riempitivi in composti di alta qualità.

Altri trattamenti prevedono:

- ✚ **devulcanizzazione chimica:** tale metodologia prevede l'utilizzo di agenti chimici per rompere i legami carbonio-zolfo (C-S) o zolfo-zolfo (S-S). Generalmente questo processo è combinato con energia termica e meccanica per accelerare il trattamento di devulcanizzazione. Alcuni esempi di agenti chimici utilizzati sono: disolfuri (difenildisolfuro, tiofenoli e loro sali di zinco), reagenti tiolo-amminici o idrocarburi clorurati con concentrazioni comprese in un intervallo 0.5-10% in peso. La maggior parte dei metodi utilizzati per i processi di devulcanizzazione sono effettuati in batch nei quali la gomma di scarto viene miscelata in un mixer con gli agenti chimici a temperatura e pressione controllata. Il difetto da evidenziare è la tossicità: la reazione chimica generata è complessa e non ancora completamente conosciuta. L'agente maggiormente utilizzato è il difenildisolfuro (DD): inizia con una rottura ossidativa dei legami di zolfo e reagisce con i radicali. Gli studi evidenziano la possibilità di degradazione della gomma provocata dalla rottura delle catene principali. Durante la reazione vengono rilasciati alcuni prodotti come idrogeno solforato (H<sub>2</sub>S) e tioli (R-SH). Infine, la gomma alla fine del processo di devulcanizzazione sopra descritto può essere rivulcanizzata o miscelata alla gomma vergine a seconda della necessità.
- ✚ La **devulcanizzazione ad ultrasuoni** prevede l'utilizzo di onde ultrasoniche per ottenere la rottura selettiva dei legami. Tale processo viene ottenuto attraverso



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

un'attività sinergica dell'energia ultrasonica, del calore, della pressione e dell'azione meccanica. La temperatura raggiunta è stimata in circa 110°C quindi si genererà una minore emissione di vapore, ma dal momento che non vengono utilizzati additivi chimici per rompere i legami dello zolfo formati durante la vulcanizzazione, non si verificheranno nemmeno pericolose emissioni in atmosfera. Con questo metodo si può ottenere un alto grado di devulcanizzazione. Il processo sembra essere adatto per essere applicato su scala industriale quando viene eseguito in un estrusore.

✚ La **devulcanizzazione a microonde** è una metodologia che utilizza le radiazioni a microonde per causare un movimento molecolare e, quindi, aumentare la temperatura della gomma inducendo la rottura dei legami crociati. Per eseguire correttamente la devulcanizzazione a microonde, la gomma deve essere polare per convogliare le microonde e aumentare la temperatura di trattamento. La tecnica di devulcanizzazione delle microonde è stata presentata in un brevetto pubblicato dalla Goodyear Tire & Rubber Co., in cui sono state utilizzate una frequenza di 915 o 2450MHz ed energia tra 325 e 1404kJ/kg. Dagli studi effettuati si evince che il materiale trattato può essere rielaborato senza una significativa riduzione delle proprietà fisiche e meccaniche. Un aspetto rilevante è rappresentato dalla temperatura massima raggiunta dal materiale che risulta essere il parametro principale responsabile del successo del processo di devulcanizzazione. A seconda della temperatura finale, è possibile rompere diversi tipi di legami di zolfo. Per quanto riguarda il tempo, è stato scoperto che nei campioni la cui esposizione alle microonde era lunga, si formavano nuovi legami di zolfo-ossigeno (SO) a seguito del riarrangiamento dei radicali liberi dello zolfo dalla devulcanizzazione del GTR, in atmosfera ambiente. Il metodo di devulcanizzazione a microonde è una delle tecniche che consistono nell'esporre la gomma alle radiazioni. Quando si esegue questo tipo di devulcanizzazione, è importante controllare l'energia utilizzata per ridurre al minimo il degrado della gomma.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



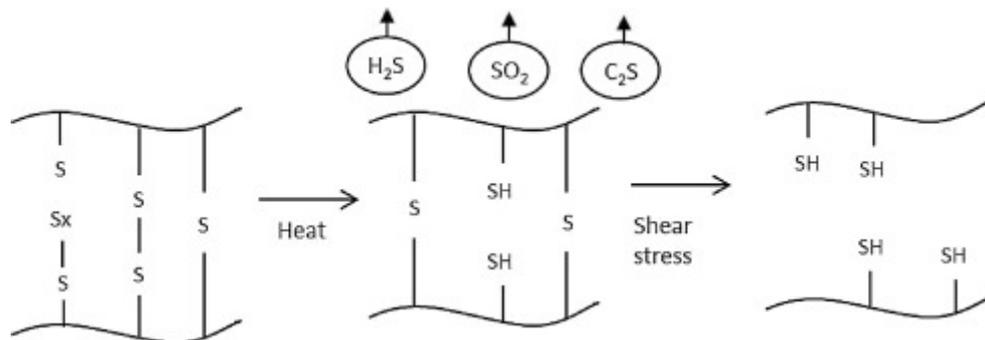
**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

- ✚ La **devulcanizzazione biologica** sfrutta un attacco biologico con microrganismi per rompere selettivamente i legami di zolfo della gomma vulcanizzata. La devulcanizzazione avviene solo sulla superficie della gomma e il rapporto di devulcanizzazione è molto basso. A causa delle limitazioni prima menzionate e del lungo tempo di elaborazione (circa 40 giorni), i processi di devulcanizzazione biologica non risultano essere ancora idonei alle applicazioni industriali. In effetti, ci sono solo pochi ceppi batterici in grado di eseguire la desolforazione della gomma. A causa del lungo tempo della procedura e del rischio di contaminazione batteriologica, questo metodo è applicabile solo su scala di laboratorio.
- ✚ La **devulcanizzazione termomeccanica** prevede che il materiale venga sottoposto ad elevate sollecitazioni di taglio, a una data temperatura, allungando la rete della gomma. Questo tipo di devulcanizzazione viene eseguita in un miscelatore interno ad alta pressione o in una macchina estrusore. Nell'ultimo caso, è un processo continuo. Alcuni additivi, come oli o altri agenti di recupero, potrebbero essere aggiunti durante la devulcanizzazione. Il calore viene applicato alla gomma vulcanizzata con zolfo all'interno dell'estrusore. La quantità di energia necessaria per rompere i collegamenti mono-zolfo è maggiore di quella richiesta per rompere i collegamenti poli-zolfo. Ciò implica che vengano rotti prima i legami poli-zolfo rispetto ai legami semplici; pertanto, la struttura della gomma si modifica divenendo composta da legami monosolfidici. La sollecitazione a taglio viene quindi applicata al materiale per rompere questi legami, come schematicamente illustrato nella figura seguente. Attraverso questo meccanismo, alcune catene principali vengono anche spezzate dall'azione di sollecitazione di taglio, portando alla formazione di disolfuro di carbonio ( $C_2S$ ), anidride solforosa ( $SO_2$ ) e idrogeno solforato ( $H_2S$ ). I risultati hanno rivelato che la rotazione della velocità della vite e la temperatura erano i parametri che svolgevano il ruolo più importante durante la devulcanizzazione: 30rpm e 170°C sono stati trovati come valori ottimali per questi



parametri. Si è concluso principalmente che la gomma trattata può essere utilizzata per sostituire circa il 65% in peso di NR vergine, in molte applicazioni.



Tale processo può essere utilizzato su scala industriale.

- ✚ La **devulcanizzazione in CO<sub>2</sub> supercritica**: lo stato supercritico è un particolare stato di aggregazione in cui non vi è alcuna separazione tra fasi gassosa e liquida. Qualsiasi sostanza può raggiungere tale stato quando è a temperatura e pressione al di sopra di un punto critico. Pertanto, un gas non può essere liquefatto per pressione, al di sopra della temperatura critica. A causa dell'assenza di limiti di fase liquido/gas, i fluidi super critici (SCF) non hanno tensione superficiale. Le proprietà fisiche di un fluido possono essere modificate in un ampio intervallo, variando la sua temperatura e pressione. Un SCF ha proprietà solventi simili a quelle dei liquidi, ma presenta anche proprietà di trasporto simili ai gas. Pertanto, può dissolvere i soluti ed è miscibile con i gas ordinari ed è in grado di penetrare nei pori dei solidi, migliorando i processi di trasporto di massa. Mentre la densità di un SCF è simile a un liquido, la diffusività e la viscosità sono intermedie tra i valori di gas e liquido. Negli ultimi anni, il biossido di carbonio super critico (scCO<sub>2</sub>) è stato proposto come mezzo di devulcanizzazione verde. Ciò è dovuto alla sua inattività chimica, non tossicità e non infiammabilità, e ha un prezzo basso. Inoltre, il suo punto critico viene raggiunto a bassa temperatura (circa 31,1°C) e bassa pressione (circa 7,38MPa) e la rimozione dell'eccesso di scCO<sub>2</sub> può essere facilmente e rapidamente raggiunta rilasciando pressione.



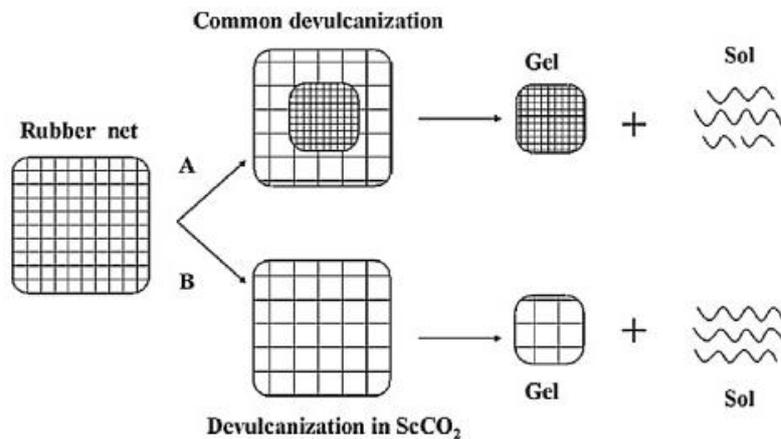
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250



La devulcanizzazione con  $scCO_2$  non è ancora ben compresa, ma viene proposto un probabile meccanismo indotto. In stato supercritico, la  $CO_2$  gonfia il materiale, consentendo la penetrazione dei reagenti devulcanizzanti e allungando i collegamenti del solfuro rendendoli più facili da rompere; tale metodologia è tuttavia considerata un innovativo processo di bonifica della gomma di scarto proveniente dagli pneumatici fuori uso. È stato scoperto che  $scCO_2$  accelera la permeazione dei reagenti devulcanizzanti nella gomma. Ciò consente alla reazione di devulcanizzazione di verificarsi nella maggior parte della gomma e rendere efficiente il processo.

- ✚ La **devulcanizzazione mediante combinazione di metodo termomeccanico e  $CO_2$  supercritica**: metodo combinato di devulcanizzazione basato sulla devulcanizzazione meccanica in un estrusore, in presenza di  $scCO_2$  come atmosfera verde. È stato riscontrato che la portata di alimentazione influenza il grado di devulcanizzazione e influenza la viscosità e la lavorabilità del materiale trattato. È stato anche evidenziato che la proporzione di  $CO_2$  non ha alcun effetto sull'estensione della devulcanizzazione ma influenza le proprietà di flusso e la capacità di estrusione della gomma. La configurazione delle viti ha un grande effetto sulle proprietà reologiche della gomma rigenerata. La temperatura del cilindro e la



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

velocità della vite influiscono anche sulla viscosità del materiale devulcanizzato. Analizzando la qualità della devulcanizzazione, è stato scoperto che i campioni con alto grado di devulcanizzazione sono stati devulcanizzati attraverso un meccanismo selettivo di scissione del reticolato mentre gli altri campioni hanno rivelato una scissione a catena casuale. Inoltre, la viscosità Mooney è stata significativamente influenzata dalla velocità della vite e dalla velocità di avanzamento del materiale. Il metodo di devulcanizzazione termomeccanica in CO<sub>2</sub> supercritica è considerato efficiente, ecologico e non tossico. Gli esatti meccanismi indotti nel processo, dalla presenza di scCO<sub>2</sub>, non sono ancora stati completamente compresi.

Il difenildisolfuro (DD) sembra essere il miglior agente devulcanizzante. L'effetto di questo reagente può essere combinato con l'influenza della sollecitazione di taglio per dare un prodotto con un alto grado di devulcanizzazione. Sfortunatamente, il DD non è un componente chimico verde. Il materiale devulcanizzato può essere miscelato con gomma vergine o con altri tipi di matrici per dare nuovi composti senza una sostanziale riduzione delle proprietà del materiale, anche con un elevato contenuto di gomma riciclata.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

## **2.2 Dalla devulcanizzazione alla rivulcanizzazione: scelte di utilizzo di scarti di gomma da pneumatici per applicazioni tecniche [2]. From devulcanization to revulcanization: challenges in getting recycled tire rubber for technical applications.**

La ricerca di nuovi processi e materiali rispettosi dell'ambiente deve necessariamente essere finalizzata a minimizzare l'impatto sullo stesso dell'intero ciclo di vita del prodotto. I materiali polimerici hanno diversi vantaggi rispetto ad altre tipologie di materiali come: bassa densità, basse temperature di lavorazione, alta resistenza specifica, prezzi contenuti. Tuttavia, negli anni passati, principalmente a causa del rapido aumento della produzione e dell'errato smaltimento di questi materiali, i polimeri sono stati spesso definiti "*nemici dell'ambiente*". Per quanto riguarda le classi di materiali polimerici, il riciclaggio di rifiuti di gomma ha alcune peculiarità che non si ritrovano nelle termoplastiche. La più ovvia è la natura termoindurente della gomma vulcanizzata, la cui principale conseguenza è l'impossibilità di essere rimodellata in un nuovo prodotto senza l'utilizzo di alcun tipo di sostanza chimica e/o trattamento fisico. Una opportunità per ovviare a questa criticità è sottoporre la gomma ad un processo di devulcanizzazione. Risulta possibile ripristinare la capacità di flusso della gomma e, di conseguenza, la sua capacità di essere rimodellato in un nuovo prodotto. Diverse tecniche per raggiungere questi obiettivi sono descritte in letteratura, come l'utilizzo di prodotti chimici, ultrasuoni, microonde, metodi meccanici oppure biologici. Lo studio in oggetto esamina nel dettaglio il processo di devulcanizzazione attraverso l'utilizzo delle microonde. Indipendentemente dalla tecnica, una gomma devulcanizzata deve soddisfare almeno due requisiti: scorrevolezza (fluidità) come un termoplastico, e capacità di essere vulcanizzata (rivulcanizzata). Se, da un lato, la capacità di fluire è importante per produrre un nuovo prodotto, la vulcanizzazione è un passaggio chiave per ottenere un prodotto utile. Queste reazioni chimiche garantiscono le proprietà meccaniche uniche della gomma, a causa della formazione di una rete tridimensionale



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

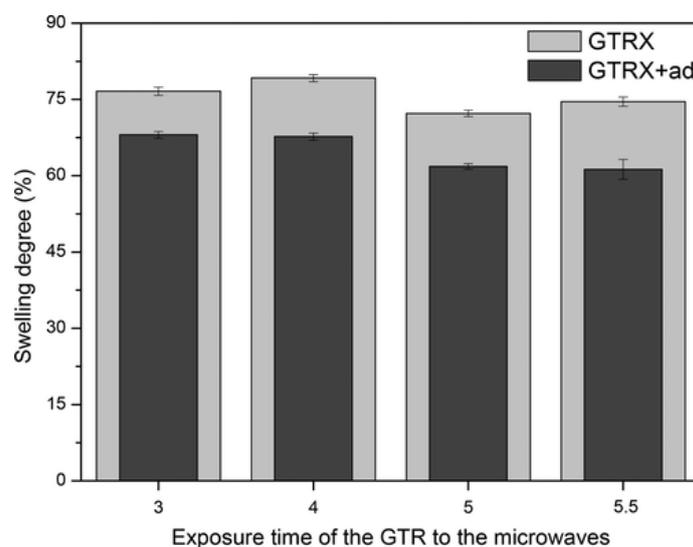
che funge da memoria di forma e migliora il recupero del modulo e della deformazione. Ciò vale non solo per la gomma grezza, ma anche per la gomma fluida devulcanizzata. Il confronto tra la vulcanizzazione di una gomma grezza e la rivulcanizzazione di una gomma devulcanizzata mostra che la rivulcanizzazione della gomma devulcanizzata presenta caratteristiche specifiche che non si trovano nella vulcanizzazione della gomma grezza: la presenza di rimanenti additivi dalla prima vulcanizzazione; reticolature originali conservate dal processo di devulcanizzazione; ridotta massa molare delle catene principali polimeriche; gruppi chimici attaccati alle catene non trovati in quello grezzo, tra gli altri fattori che sono in grado di influenzare l'estensione, la chimica e la cinetica del processo di rivulcanizzazione. In generale, la rivulcanizzazione della gomma devulcanizzata, rispetto alla vulcanizzazione di una gomma grezza simile, presenta un tempo di combustione inferiore e un tasso di vulcanizzazione più rapido. Sebbene alcune tendenze nella rivulcanizzazione siano relativamente costanti per quasi tutti i processi di devulcanizzazione utilizzati, ci sono alcune peculiarità che devono essere studiate per ogni tecnica specifica.

In questo lavoro, la gomma per pneumatici per camion dei rifiuti di terra, chiamata gomma per pneumatici di terra (GTR), è stata precedentemente devulcanizzata da microonde a diversi livelli di devulcanizzazione (grazie a cambiamenti nei tempi di esposizione alle microonde); i risultati di questa fase sono discussi nel nostro lavoro precedente. Pertanto, al fine di comprendere a fondo le modifiche ottenute dalla gomma durante il processo di rivulcanizzazione, i campioni sono stati rivulcanizzati utilizzando un sistema di zolfo accelerato. È stata eseguita la caratterizzazione in termini di struttura chimica, morfologia, composizione e proprietà dinamico-meccaniche. Rispetto alle proprietà del GTR devulcanizzato, è stato possibile osservare diverse modifiche a seguito del processo di rivulcanizzazione, come la struttura chimica, la composizione, la stabilità termica e la morfologia. Inoltre, i risultati hanno anche sottolineato l'influenza del tempo di esposizione del GTR alle microonde durante il processo di devulcanizzazione in tutte le proprietà sopra menzionate, oltre a



quelle dinamico-meccaniche. In questo studio il GTR (Ground Tyre Rubber) è stato devulcanizzato dall'azione delle microonde, essendo l'apparato costituito da un forno a microonde convenzionale (comunemente usato nelle case). L'apparecchiatura ha subito qualche adattamento per eseguire il processo (un sistema di agitazione motorizzato contenente un controllo della velocità), sfruttando la massima potenza del forno (820W). Il tempo in cui il materiale è stato esposto alle microonde variava da 3, 4, 5 e 5,5 minuti. Il GTR devulcanizzato è stato miscelato con gli additivi di vulcanizzazione utilizzando due rulli per circa 6 minuti a temperatura ambiente, in cui sono stati aggiunti 1phr di acceleratore TBBS (N-tert-butyl-benzothiazole sulfonamide) e 1phr di zolfo. Il composto è stato vulcanizzato a 180°C con una pressione di 45kgf/cm<sup>2</sup> in una pressa idraulica per 5 minuti. Sono stati analizzati i cambiamenti fisici e chimici della gomma GTR dopo diversi tempi di esposizione alle microonde.

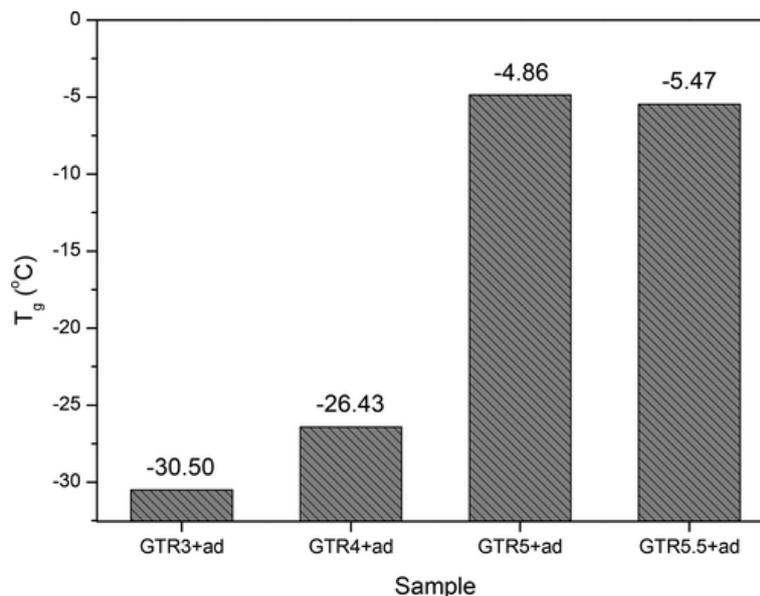
Secondo i risultati ottenuti dai test effettuati, i campioni devulcanizzati (GTRX) presentavano gradi di rigonfiamento più elevati rispetto a quelli rivulcanizzati (GTRX+ad). Poiché più alto è il grado di rigonfiamento, minore è la densità di reticolazione, i risultati hanno dimostrato che i campioni devulcanizzati sono in grado di rivulcanizzare.





Dal momento che la gomma GTR è una miscela composta da NR, SBR e nerofumo, queste fasi risultano distinte attraverso una scala cromatica che rappresenta la scala di durezza in cui i domini più scuri sono i materiali più morbidi (in questo caso, fase NR), i settori più chiari sono i materiali più duri (in questo caso, nero carbone), e i domini di colore medio sono la fase SBR. Le immagini ottenute dalla fase sperimentale hanno mostrato la trasformazione delle morfologie a seguito del processo di devulcanizzazione, in cui viene consumata la fase più scura (NR) e la fase più chiara (nero carbone) viene aumentata quando il tempo di esposizione del GTR alle microonde è aumentato. È noto che il nerofumo è un riempitivo conduttivo, che assorbe la radiazione a microonde e converte questa energia in calore. Quindi, aumentando la quantità di nerofumo nella NR, viene assorbita più energia a microonde e, di conseguenza, maggiore è il livello di degradazione del campione NR.

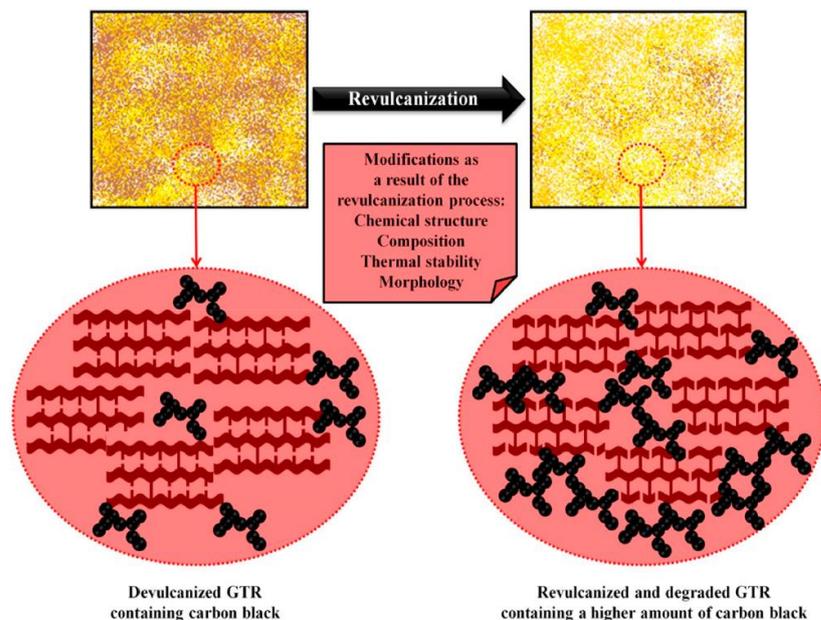
I valori  $T_g$  dei campioni rappresentano una misura della densità di reticolazione, i campioni GTR5+ad e GTR5.5+ad hanno presentato i valori più elevati. Questo risultato è dovuto alla maggiore libertà raggiunta dalle catene polimeriche durante la reazione di rivulcanizzazione.





Questo studio ha sottolineato l'importanza della profonda comprensione delle modifiche che si sono verificate durante il processo di rivulcanizzazione di campioni devulcanizzati dall'azione delle microonde.

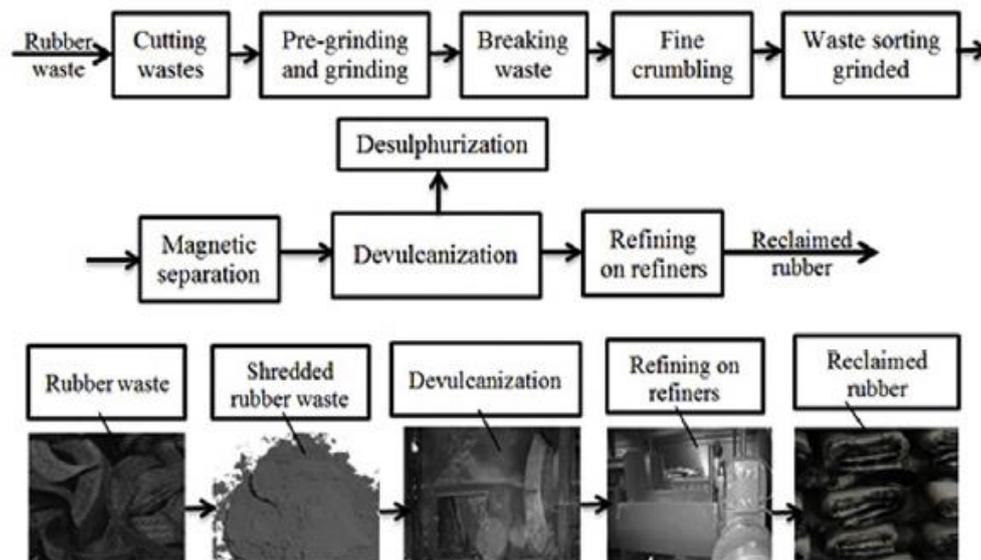
Rispetto alle proprietà del GTR devulcanizzato, è stato possibile osservare diverse modifiche a seguito del processo di rivulcanizzazione, come la struttura chimica, la composizione, la stabilità termica e la morfologia. Inoltre, i risultati hanno sottolineato anche l'influenza del tempo di esposizione del GTR alle microonde durante il processo di devulcanizzazione in tutte le proprietà sopra menzionate, oltre a quelle dinamico-meccaniche.





### 2.3 Metodo innovativo per la rigenerazione di rifiuti di gomma e sviluppo sostenibile [3]. An innovative method in the regeneration of waste rubber and sustainable development.

Gli effetti negativi derivanti dalla presenza di materiali di scarto sull'ambiente rappresentano un grave problema in tutto il mondo richiedendo un'attenzione particolare sui processi di riciclaggio e recupero. In questo contesto, l'obiettivo della ricerca si è concentrato sull'analisi di una tecnologia che consenta un maggiore recupero dei rifiuti di gomma per uno sviluppo sostenibile. Ad oggi è necessario trasformarli in gomma rigenerata con l'uso di tecnologie inquinanti. Lo studio in oggetto prevede la riduzione della dimensione delle particelle di gomma fino a 100-150µm attraverso l'utilizzo di ultrasuoni. Lo schema seguente rappresenta il diagramma di flusso generalmente utilizzato per le operazioni di recupero dei rifiuti di gomma.

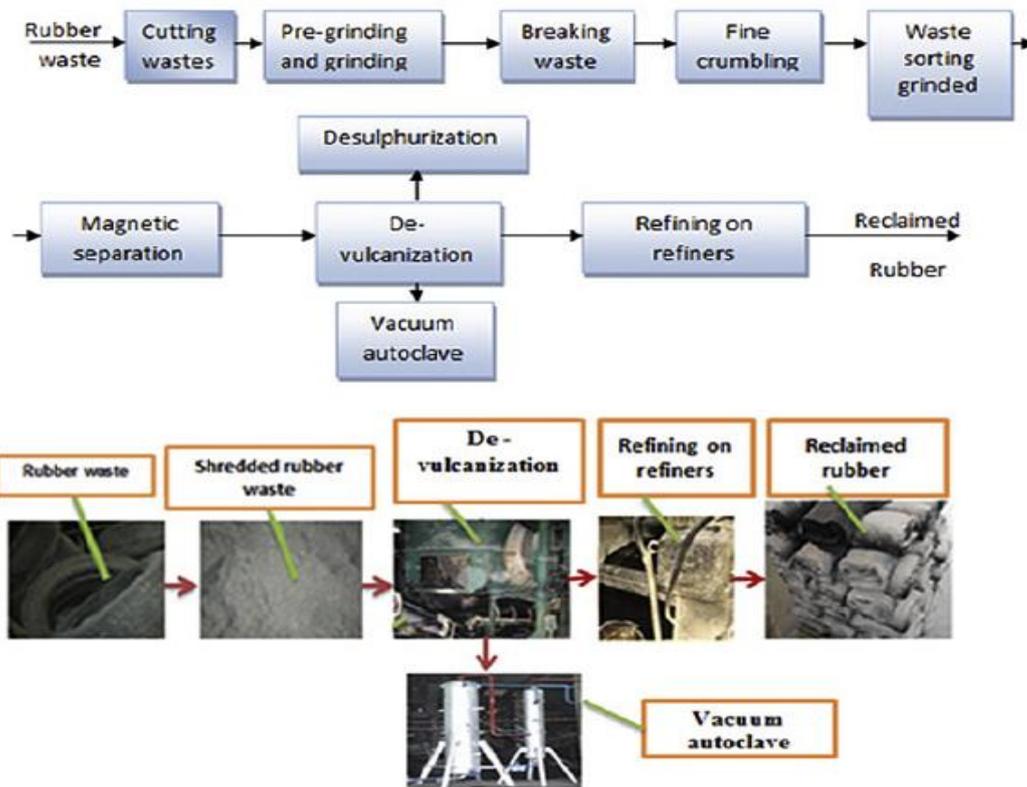


Classic process flow diagram for obtaining reclaimed rubber, (Dobrotă and Amza, 2012).

Le maggiori problematiche riscontrate durante le operazioni di recupero sono dovute alla presenza di umidità nel prodotto della devulcanizzazione. Per ovviare a queste



criticità e migliorare il processo è stata inserita, successivamente al processo di devulcanizzazione e di desolfurazione, una ventilazione in autoclave accoppiata ad un sistema di vuoto. Attraverso questa applicazione risulta possibile eliminare 150 litri di acqua residua per ogni carico in autoclave di circa 900kg sotto forma di vapore acqueo.



Improved process flow diagram for obtaining reclaimed rubber, (Dobrotă and Amza, 2012).

Questa seconda tecnologia consente di ridurre l'inquinamento atmosferico perché nel primo caso mostrato, la quantità di 150 litri di acqua/carica residua viene rilasciata nell'atmosfera come vapore acqueo, mentre in questo caso l'acqua residua viene rilevata e trattata. Inoltre, nella prima tecnologia dopo la devulcanizzazione in autoclave vi è un'operazione di raffinazione dei filtri, ovvero un'operazione con



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

elevato consumo di energia. Eliminando questa operazione si riduce notevolmente il consumo di energia e si ottiene un miglioramento della qualità della gomma rigenerata. Dall'analisi dei processi tecnologici di valorizzazione dei rifiuti di gomma è emerso che la fase di macinazione dei rifiuti comporta un consumo di energia e materiali molto elevato e allo stesso tempo è un'operazione a bassa produttività. Ciò è dovuto al fatto che durante l'operazione di rettifica sono richiesti grandi sforzi a causa delle caratteristiche fisico-meccaniche della gomma, ma anche perché in quasi tutte le situazioni gli strumenti di rettifica usati devono essere tagliati inserti metallici o tessuti presenti nei rifiuti. In queste circostanze il processo di rettifica è dinamico e vi sono variazioni registrate della forza di rettifica attorno a un valore medio  $F_m$ . In questo modo, la forza totale di rettifica  $F$  può essere ottenuta aggiungendo il valore medio della forza  $F$  alla forza componente causata dal carattere dinamico del processo  $F_d$ . Pertanto, si ottiene la seguente formula:  $F = F_m + F_d$ .

A causa delle condizioni speciali in cui avviene la macinazione dei rifiuti di gomma, si deve mirare principalmente a una riduzione del consumo di energia, alla crescita della durabilità degli strumenti, rispettivamente al miglioramento della produttività della lavorazione e ad una sostanziale riduzione delle dimensioni delle particelle della gomma macinata in modo tale che la granulometria dovrebbe essere inferiore a  $200\mu\text{m}$ . L'obiettivo era l'applicazione di questa soluzione tenendo conto degli effetti degli ultrasuoni in ambienti solidi, ma anche della ricerca condotta nel taglio ad ultrasuoni perché la macinazione dei rifiuti di gomma può essere associata al processo di taglio. La diminuzione della potenza richiesta per la macinazione dei rifiuti porta alla riduzione del consumo di energia e in determinate circostanze può essere aumentata la velocità di macinazione che influisce sulla produttività e sulla distribuzione granulometrica nel senso di aumentare la produttività e ridurre la dimensione delle particelle. Dati i vantaggi che la rettifica della gomma di scarto con un sistema di attivazione ad ultrasuoni può offrire, nella ricerca è stato proposto un nuovo metodo per ottenere particelle di gomma tecnologica ultrafine con dimensioni comprese tra 100

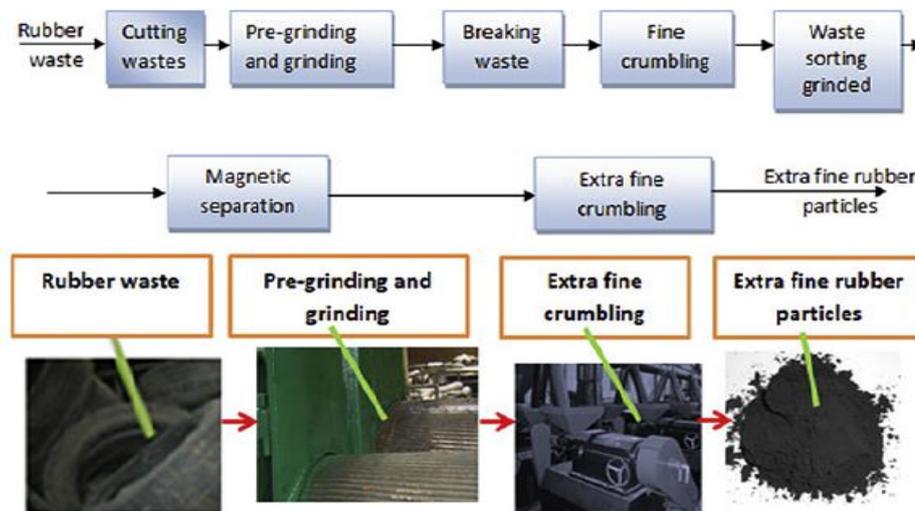


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E INDUSTRIALE**  
 Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
 Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
 Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI BRESCIA**  
 Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
 Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
 Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

e 150µm. Nel flusso tecnologico è stato introdotto uno sbriciolamento ultrafine per ottenere particelle di gomma di scarto fine. Questa operazione aggiuntiva può essere eseguita da strumenti ad ultrasuoni.



Variant of technological process of obtaining ultrafine particles of waste rubber.

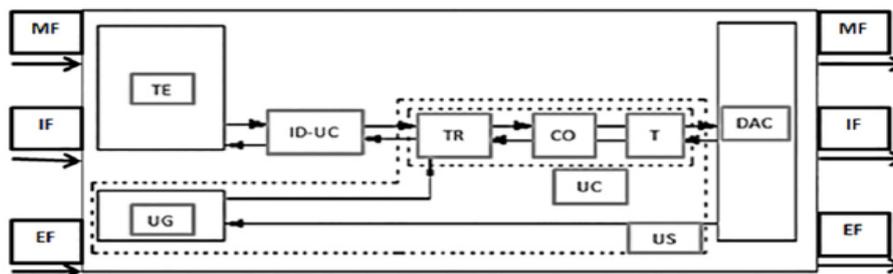


Improved process flow diagram for obtaining reclaimed rubber, (Dobrotă and Amza, 2012).

Per misurare l'energia consumata dal processo di macinazione è stato progettato un sistema tecnologico ad ultrasuoni come mostrato nella figura seguente. Il sistema è costituito da un generatore di ultrasuoni UG, una catena ad ultrasuoni UC, un trasduttore TR, un concentratore CO e uno strumento T. Lo scopo principale del sistema utilizzato è abilitare gli ultrasuoni come strumento di macinazione e per questo viene utilizzato il generatore di ultrasuoni UG che trasmette un'onda ultrasonica al trasduttore TR che viene concentrata nel concentratore CO che agisce sullo strumento utilizzato per la macinazione T. Tutti questi elementi della catena ultrasonica sono fissati rigidamente e sono stati progettati e costruiti in modo tale da vibrare in risonanza sulla frequenza determinata. L'installazione con attivazione nel campo

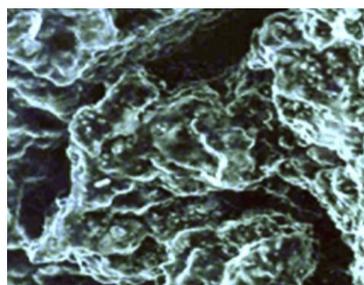


degli ultrasuoni utilizzata nella rettifica dei pneumatici di scarto ha offerto la possibilità di misurare e regolare il segnale di uscita del generatore di ultrasuoni, come misura della potenza consumata dal sistema di vibrazione.



The structure of technological system with the grinding which is ultrasonic enabled. TE - the technological equipment, ID-UC - input device of the ultrasonic chain, TR - transducer, CO - concentrator, T - tool, UC - ultrasonic chain, US - ultrasonic system, UG - ultrasound generator, DAC - device of active control, MF - material flows, IF - information flows, EF - energy flows.

Rispetto al processo di macinazione convenzionale quello ad ultrasuoni comporta un utilizzo di energia pari a 2-2,5 volte inferiore. Pertanto, è stato testato un motore elettrico avente una potenza inferiore e al tempo stesso una velocità superiore. Ciò ha permesso di ottenere delle particelle di gomma di scarto aventi le dimensioni di 100-150µm e una distribuzione granulometrica più omogenea (vedasi fotografia seguente).



Con riferimento ai risultati ottenuti dalla macinazione degli scarti di gomma sono state analizzate le possibilità di recupero della gomma rigenerata. In particolar modo ne è stato testato l'utilizzo con innesti di metallo per garantire caratteristiche meccaniche superiori (BM). Tale tipologia contiene gomma rigenerata in larga proporzione cioè fino a 60kg rispetto ai 220kg totali.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

The BM rubber composition using reclaimed rubber and powder of used tires with a maximum particle size of 150 µm.

Materials	Mass Kg					
	BM 1	BM2	BM3	BM4	BM5	BM6
Regenerated rubber	60	50	40	30	20	10
Powder of used tires	10	20	30	40	50	60
Natural rubber SIR-20	8	8	8	8	8	8
Styrene butadiene synthetic rubber SBR	40	40	40	40	40	40
Poly-butadiene synthetic rubber SKD ND	22	22	22	22	22	22
Naphtha	22	22	22	22	22	22
Carbon black HAF	42	42	42	42	42	42
Zinc oxide ZnO	4	4	4	4	4	4
Antioxidant 4010NA/LG (IPPD)	1	1	1	1	1	1
Antioxidant HS/LG (TMQ)	1	1	1	1	1	1
Stearin	1	1	1	1	1	1
Bitumen	5	5	5	5	5	5
Inhibitor of pre-vulcanization CTP	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Vulcanization accelerator CZ (CBS)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
Vulcanization accelerator D	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Sulfur	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
Total	220	220	220	220	220	220

Per quanto riguarda le caratteristiche fisico meccaniche dei provini ottenuti, gli stessi sono stati sottoposti a varie prove sperimentali evidenziando dei risultati molto incoraggianti così come evidenziato nella tabella seguente.

Physico-mechanical characteristics for the rubber mixture BM1, BM2, BM3, BM4, BM5, BM6.

Physico-mechanical characteristic	BM 1	BM2	BM3	BM4	BM5	BM6
Hardness <sup>0</sup> Sh	70	69	68	67	66	65
Elasticity %	17	18	18	19	20	21
Viscosity Mooney ML <sub>(1+4)</sub> 100 °C	79	79	80	81	82	82
Grade of rubber vulcanization	11.52	11.79	12.13	12.47	12.65	12.81
Tensile strength N/mm <sup>2</sup>	83	89	92	97	99	101
Elongation at break %	357	368	375	385	393	400
Residual elongation %	19	18	16	15	15	14
Tear strength N/mm	55	53	51	47	43	41
Density g/cm <sup>3</sup>	1.27	1.25	1.22	1.21	1.20	1.18
Wear mm <sup>3</sup>	145	143	140	137	135	132

La ricerca in oggetto ha testato una particolare tecnologia mirata al recupero di gomma di scarto. Tale processo di macinazione con ultrasuoni porta all'ottenimento di una polvere avente una dimensione delle particelle omogenea e compresa tra 100-150µm. Tale prodotto risulta idoneo ad essere utilizzato in sostituzione della gomma rigenerata o per produrre gomma rinforzata con inserti metallici. L'utilizzo degli ultrasuoni nel processo di macinazione permette sia di ridurre il consumo di energia che di aumentare la produttività potendo aumentare la velocità di triturazione (riduzione volumetrica).



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

#### **2.4 Validazione sperimentale della teoria di Horikx da utilizzare nell'analisi della devulcanizzazione della gomma [4]. Experimental Validation of the Horikx Theory to be used in the rubber devulcanization analysis.**

La gestione dei rifiuti in gomma e degli pneumatici fuori uso rappresenta un grave problema ambientale. È noto che il modo migliore per effettuare lo smaltimento di questi rifiuti è attraverso il riciclaggio mediante devulcanizzazione. Pertanto, negli ultimi decenni, sono stati sviluppati molti metodi per eseguire questo trattamento. Tuttavia, il grado e la qualità della devulcanizzazione ottenuta sono ancora difficili da valutare. La teoria di Horikx è un approccio spesso utilizzato per questo scopo. Quindi, in questo lavoro, la validità di questa teoria è stata verificata sperimentalmente. La curva teorica che rappresenta la scissione del reticolato è stata costruita sperimentalmente per gomma naturale vulcanizzata allo zolfo, gomma naturale vulcanizzata allo zolfo rinforzata con nerofumo, gomma monomerica etilene propilene diene vulcanizzata e gomma monomerica etilene propilene diene vulcanizzata con perossido. Numerosi campioni con grado di vulcanizzazione (o devulcanizzazione) compresi tra 0 e 100% sono stati elaborati e le corrispondenti frazioni solubili e densità di reticolazione sono state misurate dal test di rigonfiamento. I risultati sperimentali erano in buon accordo con le previsioni teoriche, indipendentemente dal materiale studiato, il che conferma la validità dell'approccio di Horikx. Questa scoperta contribuirà a migliorare la devulcanizzazione della gomma di scarto e quindi a progredire nella protezione dell'ambiente. Negli ultimi decenni, sono stati sviluppati molti metodi per effettuare la devulcanizzazione della gomma: microonde, chimica, ultrasuoni, termomeccanica, ecc.. Tuttavia, non esiste uno standard per valutare il grado e la qualità della devulcanizzazione, poiché è difficile discriminare tra le scissioni del reticolato, ovvero la rottura di zolfo-zolfo (S-S) o carbonio-zolfo (C-S) e scissione della catena principale, ovvero la rottura di semplici legami carbonio-carbonio (C-C) o doppi legami carbonio=carbonio (C=C). Vale la pena ricordare che una devulcanizzazione riuscita corrisponde a una scissione della reticolazione selettiva, senza rompere le catene



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

principali di gomma. Il metodo comunemente usato per valutare il grado e la qualità della devulcanizzazione della gomma si basa sulla teoria di Horikx che correla la frazione solubile in gomma con la diminuzione della densità del reticolato in gomma. Questa teoria è stata inizialmente sviluppata per analizzare polimeri tridimensionali sottoposti a una reazione di scissione. Alcune peculiarità dovrebbero essere prese in considerazione nel descrivere la formazione di sol-gel durante la devulcanizzazione della gomma. Ad ogni modo, il risultato è una certa quantità di catene polimeriche che sono solubili e possono essere estratte da un solvente, la "frazione di sol" e il residuo insolubile che si ottiene dopo l'estrazione del sol, la "frazione di gel". Charlesby ha suggerito che, in caso di rottura della rete polimerica, le formazioni di gel e sol potrebbero seguire una distribuzione di peso molecolare di Poisson. Sulla base di questa distribuzione, una relazione tra la frazione sol ( $s$ ) e la frazione di gel ( $g$ ) è:

$$s = 1 - g = \frac{(2 + \gamma) - \sqrt{\gamma^2 + 4\gamma}}{2\gamma}$$

dove  $\gamma$  è l'indice di reticolazione, ovvero il numero medio di reticolature per catena polimerica originale. Seguendo le ipotesi e le equazioni proposte da Charlesby, Horikx ha studiato due casi specifici di rottura della rete: scissione a catena casuale e scissione selettiva di reticolazione. Di conseguenza, ha definito la densità del reticolato  $v_0$  come il numero di catene polimeriche di rete per grammo di rete, in modo tale che:

$$\gamma = \frac{v_0}{N}$$

dove  $N$  è il numero di molecole primarie per grammo di polimero. Secondo Flory, il numero di catene polimeriche elasticamente efficaci  $v_e$  nella rete è correlato  $v_0$  con la seguente equazione:

$$v_e = v_0 - 2N$$



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

$v_e$  può essere determinato dall'equazione di Flory-Rehner, dopo il test di rigonfiamento (ASTM D6814):

$$v_e = -\frac{\ln(1 - v_r) + v_r + \chi v_r^2}{V_s \left( v_r^{1/3} - \frac{1}{2} v_r \right)}$$

dove  $v_r$  è la frazione volumetrica del polimero nel gel gonfio,  $V_s$  è il volume molare del solvente e  $\chi$  è il parametro di interazione gomma-solvente.

Il numero effettivo di catene può essere fornito anche da:

$$v_e = v_0 \left( 1 - \sqrt{s} \right)^2$$

In caso di scissione casuale della catena principale,  $v_0$  è costante e la relazione tra la frazione solubile e la diminuzione relativa del numero effettivo di catene nella frazione di gel di un polimero tridimensionale è:

$$1 - \frac{v_f}{v_i} = 1 - \frac{\left( 1 - \sqrt{s_f} \right)^2}{\left( 1 - \sqrt{s_i} \right)^2}$$

dove  $v_{i0}$  e  $v_f$  è il numero di catene di reti elasticamente efficaci rispettivamente prima e dopo il trattamento di devulcanizzazione, e  $S_i$  e  $S_f$  sono le frazioni solubili prima e dopo il trattamento, rispettivamente. In caso di scissione della reticolazione selettiva, il numero di molecole primarie  $N$  rimane costante e  $\gamma$  diminuisce. Pertanto, la riduzione relativa della densità della reticolazione dipende dagli indici del reticolato,  $\gamma_i$  e  $\gamma_f$ , rispettivamente prima e dopo il trattamento:

$$1 - \frac{v_f}{v_i} = 1 - \frac{\gamma_f \left( 1 - \sqrt{s_f} \right)^2}{\gamma_i \left( 1 - \sqrt{s_i} \right)^2}$$

La figura seguente mostra, per il monomero di etilene propilene diene vulcanizzato con perossido, la variazione teorica della frazione solubile in funzione della



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

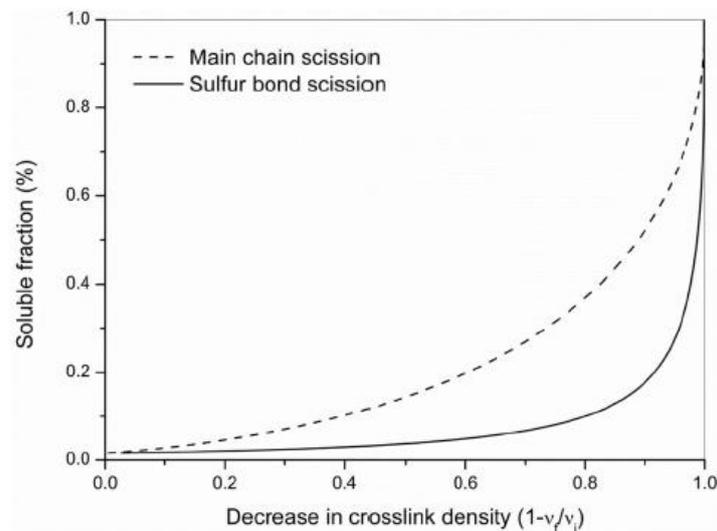
Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

diminuzione della densità del reticolato, per la sola scissione della catena principale e per la scissione della reticolazione selettiva. L'analisi del grado e della qualità della devulcanizzazione della gomma consiste nel riferire nel diagramma di Horikx, la frazione sperimentale solubile  $S$  della gomma devulcanizzata in funzione della diminuzione della sua densità sperimentale di reticolazione  $(1-v_f/v_i)$  e quindi confrontando i risultati sperimentali con le curve teoriche. Maggiore è la diminuzione della densità del reticolato, maggiore è il grado di devulcanizzazione della gomma e la qualità del processo viene giudicata migliore poiché il punto sperimentale è più vicino alla curva teorica inferiore, che rappresenta la scissione della reticolazione selettiva.



Peroxide-cured ethylene propylene diene monomer rubber  
Horikx chart ( $s_i = 1.5\%$ )

In questo lavoro sono stati studiati diversi tipi di gomme, gomma naturale vulcanizzata allo zolfo (s-NR), gomma naturale vulcanizzata allo zolfo rinforzata con nerofumo (s-NR-CB), etilene propilene diene monomero vulcanizzato (s-EPDM) ed etilene propilene diene monomero vulcanizzato con perossido (p-EPDM), tutti rinforzati con cariche minerali.



**Table** Rubbers formulations

Component	Sulfur-cured NR (phr)	Sulfur-cured NR-CB (phr)	Sulfur-cured EPDM (phr)	Peroxide-cured EPDM (phr)
NR	100	100	–	–
EPDM	–	–	100	100
Mineral fillers	35	35	50	50
Processing oil	3	3	–	–
Carbon black	–	40	–	–
Stearic acid	1	1	–	–
CBS*	1	1	–	–
S	1	1	1	–
DCP**	–	–	–	1

\*CBS N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfonamide

\*\*DCP dicumyl peroxide

L'approccio sperimentale consisteva nell'eseguire un processo di devulcanizzazione inversa, ossia nel preparare campioni con diversi gradi di vulcanizzazione  $x = \{0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 90, 100\}$ , polimerizzando il materiale durante un tempo  $t_{xe}$  considerando che il la percentuale di devulcanizzazione è, in teoria, uguale a  $(100-x)\%$ . Per questo, la curva di vulcanizzazione di ciascuna gomma è stata ottenuta secondo ASTM D5289 usando un reometro mobile a  $160^{\circ}\text{C}$  per i materiali a base NR e a  $180^{\circ}\text{C}$  per i materiali a base EPDM. La frazione solubile e la densità del reticolato dei materiali studiati sono state valutate dal test di rigonfiamento, secondo lo standard ASTM D6814-02. Pertanto, il campione è stato pesato ( $m_{i0}$ ) e gonfiato in toluene, a temperatura ambiente per 72h, con solvente rinfrescante ogni 24h. Il campione gonfio è stato pesato e quindi essiccato in un forno a  $70^{\circ}\text{C}$  durante la notte. Infine, il campione secco è stato pesato ( $m_d$ ). La frazione solubile è stata calcolata come segue:

$$\%S = \frac{m_i - m_d}{m_d} \times 100$$

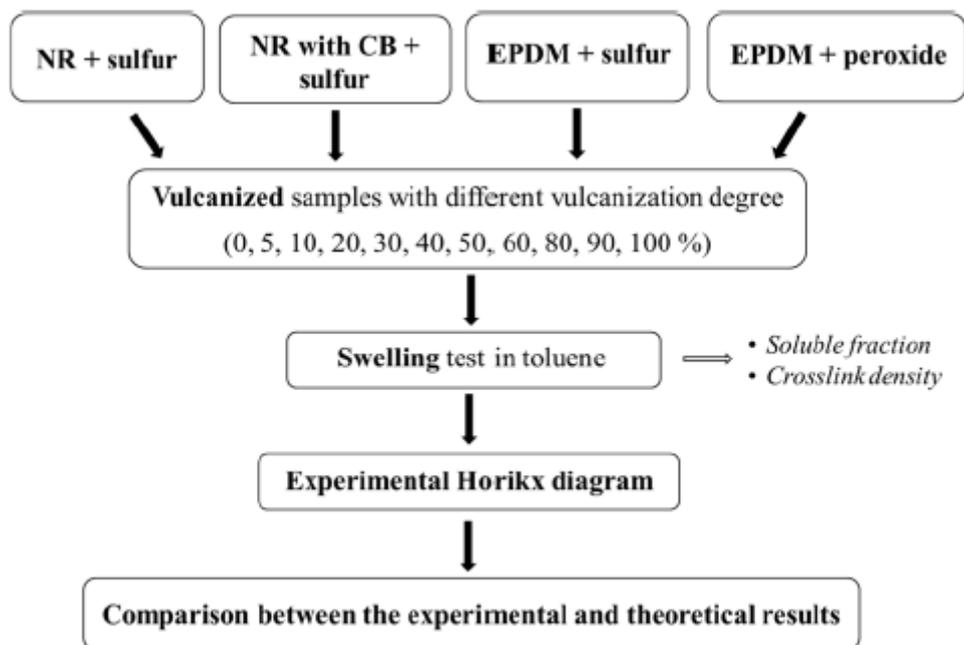


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E INDUSTRIALE**  
Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI BRESCIA**  
Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

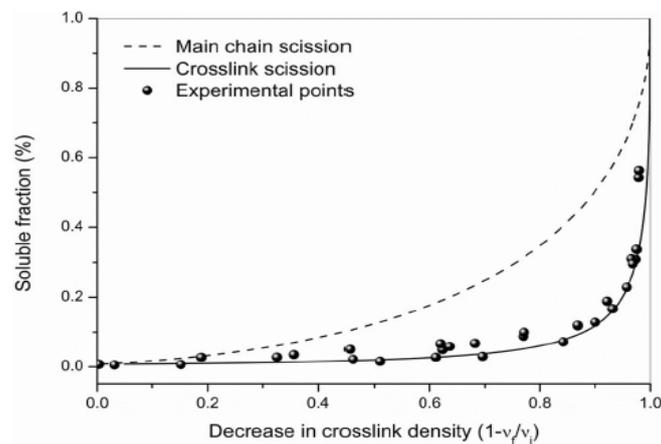
Una rappresentazione schematica della procedura sperimentale condotta in questo lavoro è mostrata nel diagramma seguente.



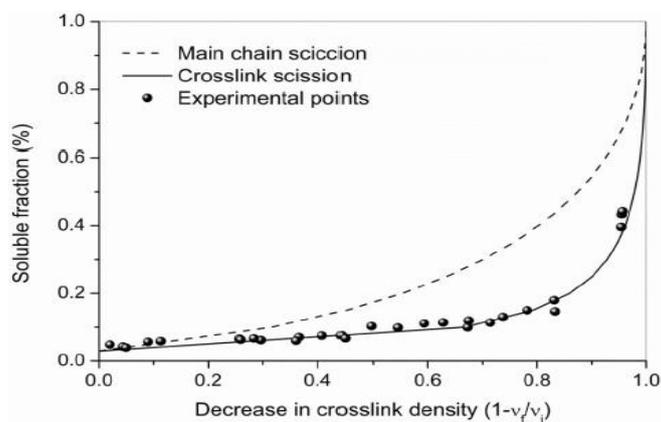
I diagrammi Horikx sono presentati nelle figure seguenti per s-NR, s-NR-CB, s-EPDM e p-EPDM, rispettivamente. Va detto che la scala dell'asse Y del diagramma teorico di Horikx è compresa tra 0 e 1. Il valore iniziale corrisponde a un materiale completamente vulcanizzato senza, teoricamente, nessuna frazione solubile. Il valore massimo corrisponde al 100% di materiale solubile che non esiste realmente. In pratica, in pratica, anche quando la gomma non è vulcanizzata, non può essere solubile al 100%. Ciò è dovuto, tra l'altro, all'interazione tra la matrice e i riempitivi di rinforzo e gli intrecci fisici tra le catene polimeriche che portano alla formazione di una rete coesiva. Pertanto, non è possibile raggiungere sperimentalmente il valore massimo teorico dell'asse Y. Per i materiali studiati, la frazione solubile massima



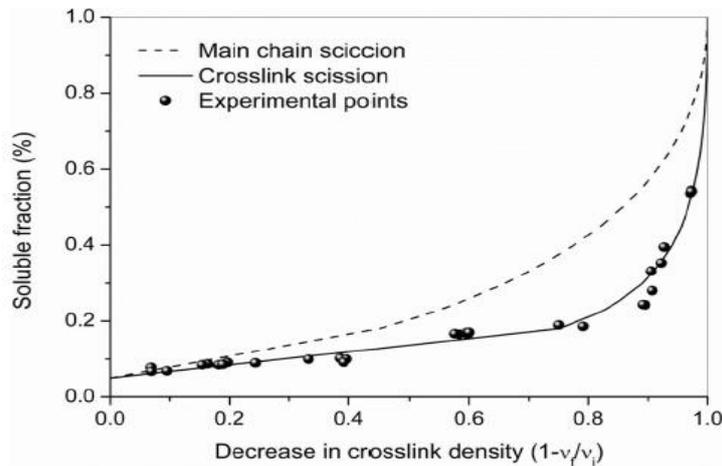
raggiunta sperimentalmente era circa il 60%, corrispondente a un grado di devulcanizzazione del 100%, ovvero a una gomma non vulcanizzata. Si può anche osservare che, in tutti i casi, i punti sperimentali hanno una buona corrispondenza con la curva teorica corrispondente alla scissione del reticolato, che conferma la validità della teoria di Horikx da utilizzare nella valutazione del grado e della qualità della devulcanizzazione della gomma.



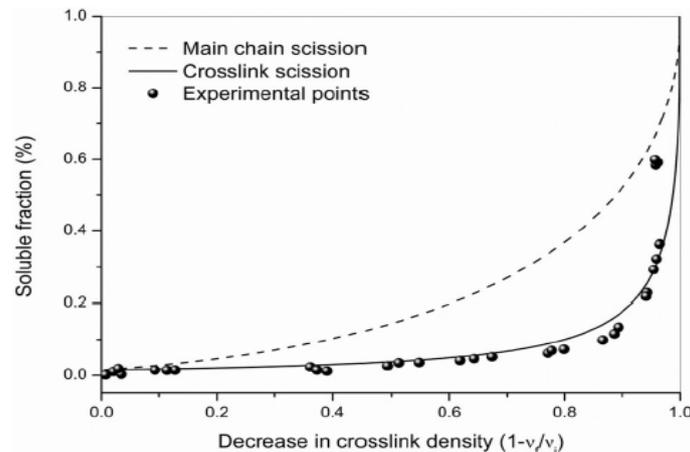
**Fig.** Soluble fraction as a function of the decrease in crosslink density for sulfur-cured NR rubber reinforced with mineral fillers



**Fig.** Soluble fraction as a function of the decrease in crosslink density for sulfur-cured NR reinforced with mineral fillers and carbon black



**Fig.** Soluble fraction as a function of the decrease in crosslink density for sulfur-cured EPDM rubber reinforced with mineral fillers black



**Fig. i** Soluble fraction as a function of the decrease in crosslink density for peroxide-cured EPDM rubber reinforced with mineral fillers black

La leggera divergenza osservata tra i valori teorici e sperimentali potrebbe essere parzialmente correlata agli errori introdotti dal contributo delle interazioni matrice/riempitivi e dagli aggrovigliamenti fisici delle catene polimeriche, nella valutazione sperimentale delle densità del reticolato. Poiché i materiali studiati sono



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

diversi, si può concludere che la teoria di Horikx sarebbe adatta a valutare il grado e la qualità della devulcanizzazione di un ampio intervallo di gomma.

La verifica sperimentale della validità della curva teorica di Horikx che rappresenta la scissione del reticolato nell'analisi della devulcanizzazione della gomma è stata effettuata per le gomme s-NR, s-NR-CB, s-EPDM e p-EPDM. Per questi materiali, i risultati sperimentali erano in buon accordo con l'approccio teorico. Ciò suggerisce che il grado e la qualità della devulcanizzazione della gomma potrebbero essere valutati con precisione utilizzando il diagramma di Horikx. Vale la pena sottolineare che un'accurata valutazione del grado e della qualità della devulcanizzazione della gomma dovrebbe portare a miglioramenti nei processi di devulcanizzazione e quindi a progressi nella protezione ambientale.



## 2.5 Progettazione di cicli “cradle to cradle” per prodotti elastomerici [5]. Designing of cradle to cradle loops for elastomer products.

Il riutilizzo di prodotti devulcanizzati in composti di gomma vergine rappresenta il percorso più breve per gli elastomeri. Dalla tipologia e caratteristica del processo utilizzato per la devulcanizzazione e dal prodotto di partenza dipende la qualità del risultato ottenuto. In generale si tende ad utilizzare i seguenti parametri di processo: bassa temperatura di devulcanizzazione, assenza di ossigeno ed aggiunta di agenti devulcanizzanti. Per quanto concerne questi ultimi la tipologia maggiormente utilizzata è rappresentata dal difenildisolfuro (DPDS), anche se nel caso delle gomme EPDM (TerpolimeroEtilenePropileneDiene) hanno evidenziato una bassa efficienza e pertanto è preferibile l'impiego di un'ammina: HexaDecylAmine (HDA). In questo studio sono state analizzate principalmente due tipologie di elastomeri: EPDM e SBR.

**Table 1.** EPDM masterbatch and curing formulations.

Ingredient	Compound A	Compound B
	Conventional sulphur cure system (phr)	EV cure system (phr)
<i>Masterbatch</i>		
EPDM (Keltan 2340A)	100	
ZnO	5	
Stearic acid	1	
Carbon black N550	70	
Carbon black N772	40	
Paraffinic oil	70	
<i>Curing formulations</i>		
TMTD	1.0	1.0
MBT	0.5	
CBS		1.5
DPTT		0.8
Sulphur	1.5	

**Table 2.** SBR model compound according to ASTM D3185-99 and model compound for devulcanisation of tyre rubbers.

Ingredient	Matrix compound for devulcanisation and blends (phr)
SBR 1723	137.5
Carbon black (N375)	68.5
ZnO	3.0
Stearic acid	1.0
Sulphur	1.5
TBBS*	1.38



I composti sono stati miscelati in un mixer avente un volume di 350cm<sup>3</sup> con una velocità di rotazione di 60 giri/minuto e una temperatura iniziale di 50°C. I materiali sono stati preventivamente immersi in azoto liquido e successivamente macinati (macinazione criogenica). Il grado di rigonfiamento è stato misurato sui campioni estratti con decahydronafthalene per EPDM e toluene per SBR. La densità dei crosslink è stata calcolata secondo l'equazione di Flory-Rehner:

$$v_{\text{actual}} = \frac{v_{\text{apparent}}}{1 + K \times \Phi} \quad \text{dove} \quad \Phi = \frac{\text{weight fraction of carbon black} \times \text{density of compound} \times W_b}{\text{density of carbon black} \times W_a}$$

$$K = 0.0179 \times \text{DBP value (ml per 100 g)} + 2.29$$

Nella formula  $v_{\text{apparent}}$  rappresenta la densità del crosslink chimico misurato attraverso il test di rigonfiamento; mentre  $v_{\text{actual}}$  rappresenta la densità del crosslink corretta; K è una costante per un determinate filler,  $\phi$  è il volume del filler nel campione,  $W_b$  è il peso del campione prima dell'estrazione e  $W_a$  è il peso del campione dopo l'estrazione di tutta la frazione solubile. Dopo il processo di devulcanizzazione i composti sono stati miscelati con percentuali variabili ai campioni di EPDM e SBR vergini.

Nella tabella seguente sono stati evidenziate le caratteristiche di due composti A e B di EPDM prima della devulcanizzazione:

**Crosslink densities and insoluble fractions of the original EPDM compounds.**

Feed stock	Crosslink density ( $\times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ )			Insoluble fraction (%)
	Overall	Monosulfidic	Di- plus polysulfidic	
Compound A	2.39	0.36 (15%)	2.03 (85%)	75.1
Compound B	0.97	0.51 (52%)	0.46 (48%)	71.9

Dopo il processo di macinazione i due composti sono stati sottoposti a devulcanizzazione con i seguenti parametri: temperature di devulcanizzazione 250°C, tempo 7,5 minuti, velocità di rotazione 75 giri/minuto e quantità di ammina HDA 5% in peso. La presenza di HDA favorisce la rottura dei crosslink monosulfidici a tutte le

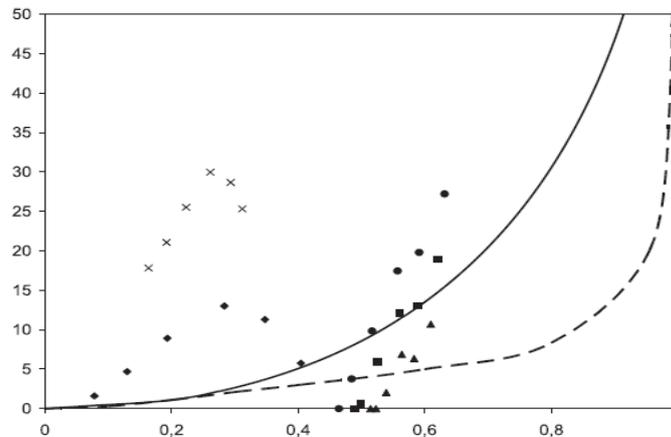


temperature anche se tale intervento risulta insufficiente per compensare la presenza di legami extra formati durante la devulcanizzazione termica.

Overview of the influence of different parameters on devulcanisate properties for conventionally sulphur and EV cured EPDM rubber.

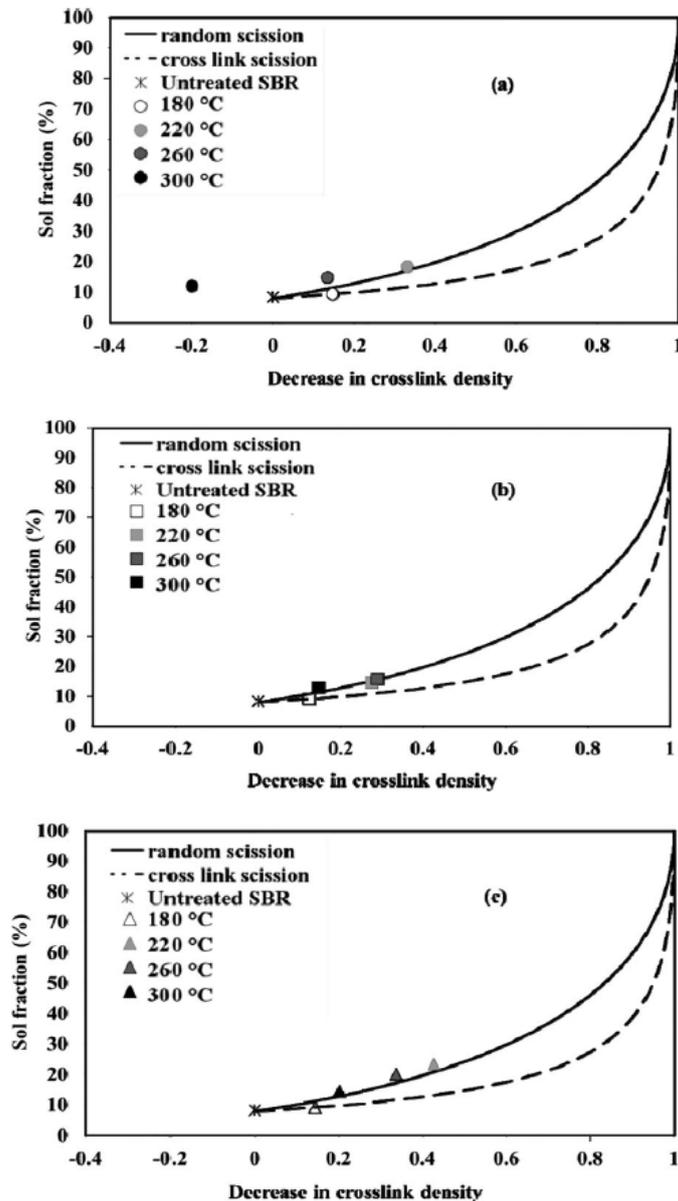
	Mooney viscosity		Insoluble fraction		Overall crosslink density		Monosulfidic crosslink density	
	Conv. S	EV	Conv. S	EV	Conv. S	EV	Conv. S	EV
Concentration Devulc. Aid	↑	↓	↓	↓	↓	↑	↓	↓
Temperature	↑	↓	↓	↓	↓	↑	↑	↑
Rotor speed	↑	↓	↓	↓	o	↓	o	o
Time	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↑

La riduzione del contenuto di frazione solubile sopra una certa soglia di devulcanizzazione evidenzia che, nonostante ci sia la rottura dei legami, le specie più reattive, principalmente i radicali, reagiscono tra loro formando di nuovi.



Fraction of sol generated during reclaiming versus the relative decrease in crosslink density. (—): only main-chain scission; (---): only crosslink scission; (▲): reclaim A at 225°C; (■): reclaim A at 250°C; (●): reclaim A at 275°C; (◆): reclaim B at 200°C and (×): reclaim B at 225°C.

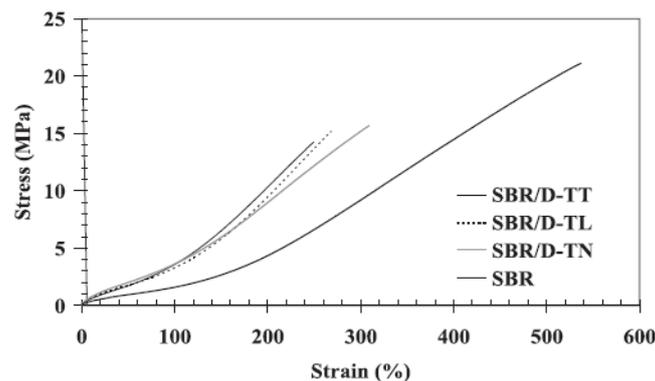
La seconda parte dello studio si è focalizzata sulla devulcanizzazione dei campioni di SBR aventi dimensioni comprese tra 0.8 e 2.0mm. Il processo è stato testato a diverse condizioni: termicamente (TT), termicamente con raffreddamento in azoto liquido (TL) e in assenza di aria (TN).



Sol fraction generated during devulcanisation versus the relative decrease in crosslink density of devulcanised SBR: (a) TT; (b) TL; (c) TN. [Reproduced from Ref. with permission from the Royal Society of Chemistry.]



Le curve sforzo-deformazione dei composti vulcanizzati con le SBR originali e delle miscele 50/50 di gomme SBR devulcanizzate con le originali SBR mostrano che la resistenza a rottura delle miscele risulta inferiore rispetto alla corrispondente calcolata con le originali SBR vulcanizzate. La diminuzione della resistenza dei provini ottenuti con l'aggiunta di SBR devulcanizzata potrebbe essere conseguente a difetti nella struttura dell'interfaccia tra il materiale di partenza e i materiali riciclati ad esempio una carente co-vulcanizzazione tra le due fasi, oppure ad un brusco cambiamento del modulo dal composto iniziale che provoca disomogeneità nella distribuzione dello sforzo.



Stress–strain curves of vulcanised SBR and SBR/  
devulcanised rubber blends (50/50 wt-%).

I valori di allungamento a rottura misurati per i provini composti dalle miscele risultano inferiori rispetto a quelli ottenuti dai campioni con la sola gomma SBR. La causa più probabile è la maggiore densità dei crosslink nelle miscele, la gomma devulcanizzata è solo parzialmente devulcanizzata e contiene ancora agenti reattivi.

I risultati ottenuti attraverso gli esperimenti su due differenti tipologie di gomma, presentati con questo studio, evidenziano e dimostrano la complessità del processo di devulcanizzazione. La gomma EPDM viene generalmente utilizzata in forma non miscelata per le coperture dei tetti. Con l'ausilio dell'agente di devulcanizzante di tipo amminico HDA è possibile ottenere un materiale che risulta essere idoneo alla



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

miscelazione fino al 50% in peso con gomma vergine soddisfacendo i requisiti richiesti per i materiali da copertura. Per quanto concerne la tipologia SBR la situazione appare più complicata in quanto la stessa viene utilizzata già miscelata con gomma naturale e gomma butadiene e ciascun elastomero durante il processo di devulcanizzazione evidenzia caratteristiche differenti rendendone il riutilizzo più complicato.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

## **2.6 Devulcanizzazione di scarti di gomma da pneumatici con CO<sub>2</sub> supercritica: studio degli effetti dei parametri di processo sulla gomma devulcanizzata [6]. Devulcanization of scrap tire rubber with supercritical CO<sub>2</sub>: a study of the effects of process parameters on the properties of devulcanized rubber.**

È stato sviluppato un processo di devulcanizzazione ad estrusione continua usando CO<sub>2</sub> supercritica. Gli esperimenti sono stati realizzati con un estrusore bivate su scala industriale per studiare gli effetti delle condizioni di processo sulle proprietà della gomma devulcanizzata. In particolare, sono stati monitorati la temperatura di processo, la velocità di avanzamento della vite, il grado di devulcanizzazione ottenuto, la viscosità Mooney e le proprietà di trazione. L'influenza sulle delle condizioni di processo diminuisce nel seguente ordine: portata, velocità della vite e temperatura. Analizzando la frazione sol e il grado di crosslinking raggiunto nei campioni di gomma prima e dopo il processo di devulcanizzazione è possibile evidenziare una rottura altamente selettiva dei legami di zolfo durante la devulcanizzazione. La viscosità Mooney è stata stimata in relazione alle proprietà della struttura della rete, alla frazione di sol e al grado di devulcanizzazione. Molti ricercatori hanno tentato diversi metodi di devulcanizzazione in cui il reticolato della rete di gomma viene tagliata usando forze meccaniche, reagenti chimici, onde ultrasoniche o trattamenti termici (Maridass e Gupta, 2004; Sutanto, 2006; Rooj, 2011; Jiang, 2013; Si, 2013; Mangili, 2015). Ad esempio, Fukumori et al. (2002) hanno utilizzato un metodo di devulcanizzazione termomeccanica per generare una gomma devulcanizzata di alta qualità da pneumatici di scarto. Il riutilizzo del 10% di gomma devulcanizzata ottenuta da un battistrada di pneumatici per autocarri portava a risultati soddisfacenti. Maridass e Gupta (2004; 2007; 2008) hanno studiato la devulcanizzazione degli scarti di gomma utilizzando un estrusore bivate controrotante riprodotto in laboratorio. Sutanto (2006) ha studiato la devulcanizzazione della gomma di scarto EPDM usando esadecilamina (HDA) come agente di devulcanizzazione chimica. Questi ricercatori hanno studiato l'effetto di vari parametri di processo, tra cui la temperatura, la velocità della vite e la velocità di



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

avanzamento rispetto al grado di devulcanizzazione. Rooj et al. (2011) hanno studiato l'effetto del perossido di benzoile come agente di devulcanizzazione chimica sulle proprietà meccaniche e morfologiche della gomma devulcanizzata. Hanno scoperto che sia la concentrazione dell'agente chimico che il tempo della reazione giocano un ruolo significativo sul grado di devulcanizzazione. Jiang et al. (2013) hanno studiato e ottimizzato la devulcanizzazione di una gomma butilica vulcanizzata con zolfo usando difenildisolfuro con presenza di biossido di carbonio supercritico in un reattore ad alta pressione testando e verificando sperimentalmente che sarebbe possibile raggiungere un grado molto alto di devulcanizzazione in condizioni ottimali. L'effetto dell'alto sforzo di taglio sui risultati del processo di devulcanizzazione della gomma macinata è stato studiato da Si et al. (2013). Hanno testato un estrusore bivate per applicare lo sforzo di taglio su varie tipologie di gomma per pneumatici SBR ed elastomeri poliolefinici miscelati ed hanno verificato che si raggiungono risultati migliori quando la composizione principale della gomma dello pneumatico è SBR. Mangili et al. (2015) hanno studiato e ottimizzato la devulcanizzazione ultrasonica di gomma per pneumatici in un estrusore bivate, utilizzando la metodologia della risposta superficiale. L'ampiezza ultrasonica è stata stabilita come variabile di processo più efficace che influenzi le proprietà finali della gomma devulcanizzata. In questo lavoro di ricerca si è studiato il processo in continuo di devulcanizzazione con biossido di carbonio supercritico eseguito con una vite doppia montata su un estrusore industriale. In particolare, è stato utilizzato un estrusore bivate corotante di 50mm. Al fine di facilitare l'estrusione il biossido di carbonio supercritico è stato iniettato nella camera dell'estrusore e diffuso nelle particelle di gomma durante la devulcanizzazione con una percentuale dell'1% in peso. La pressione di scCO<sub>2</sub> equivalente a 3500psi agevola l'espansione e l'ammorbidente delle particelle di gomma facilitando il processo di estrusione; pertanto fornisce un contributo positivo al processo.



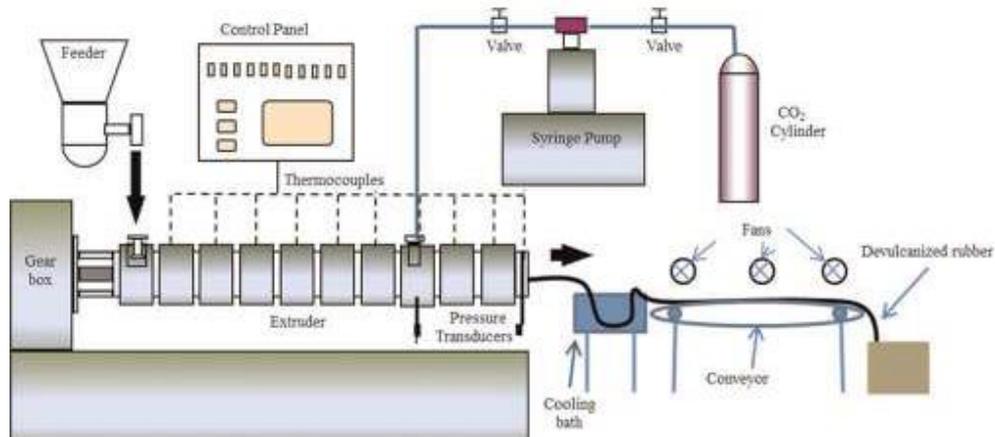
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250



Al fine di analizzare la struttura di reticolazione (crosslink) i campioni di gomma devulcanizzata sono stati continuamente estratti dall'acetone per 16 ore seguendo la norma ASTM D297. Dopo l'essiccamento a peso costante, i campioni sono stati gonfiati in toluene per 72 ore per misurarne la densità di crosslink. I valori sono stati ricavati dalla equazione di Flory-Rehner:



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
 INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
 Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
 Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
 BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
 Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
 Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

$$v_e = \frac{-[\ln(1 - V_r) + V_r + \chi_1 V_r^2]}{[V_1 (V_r^{1/2} - V_r)/2]}$$

dove  $V_r$ ,  $\chi_1$ ,  $V_1$  e  $v_e$  rappresentano rispettivamente il volume del campione di gomma gonfiato, il parametro di interazione gomma-solvente, il volume molare del solvente e la densità di crosslink del campione in oggetto.  $\chi_1$  è pari a 0.393 nel caso gomma naturale con toluene; mentre  $V_r$  è stato calcolato con la seguente formula:

$$V_r = \frac{w_{dr}/\rho_{dr}}{\frac{w_{dr}}{\rho_{dr}} + \frac{w_s}{\rho_s}}$$

dove  $w_{dr}$  e  $w_s$  rappresentano i pesi della gomma essicata e del solvente assorbito; mentre  $\rho_{dr}$  e  $\rho_s$  sono le rispettive densità. Il grado di devulcanizzazione è calcolato:

$$\% \text{ Devulcanization} = \left[ 1 - \left( \frac{v_e^{dr}}{v_e^{rc}} \right) \right] \times 100$$

con  $v_e^{dr}$  e  $v_e^{rc}$  rispettivamente densità di crosslink della gomma devulcanizzata e del campione di controllo. Le frazioni sol e gel sono state così verificate:

$$\text{Solfraction (\%)} = \frac{\text{weight before swelling} - \text{weight of dried sample}}{\text{weight before swelling}} \times 100$$

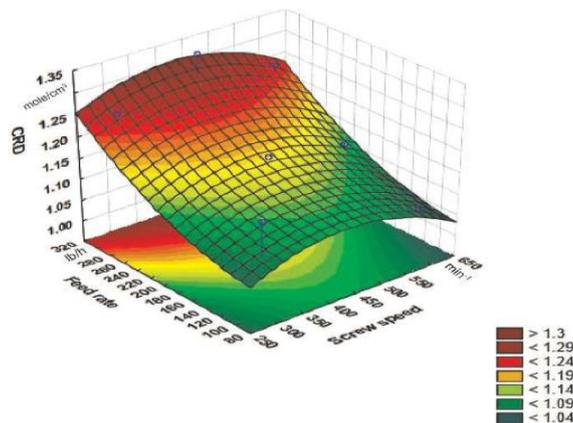
$$\text{Gel fraction (\%)} = 100 - \text{Solfraction (\%)}$$

La tabella seguente mostra i risultati riferiti alla densità di crosslink (CRD), alla frazione solubile in acetone e alla frazione sol dei vari campioni analizzati variando la velocità della vita, la velocità di avanzamento e la temperatura del fuso.



Sample #	Feed rate lb/h	Screw speed min <sup>-1</sup>	Melt temp. °C	Total CRD *10 <sup>-4</sup> mole/cm <sup>3</sup>	Acetone soluble %	Sol fraction %
Rubber crumb	-	-	-	10.6	8.2	5.8
1	100	300	100	1.17	10	16
2	300	450	100	1.33	9.1	12
3	200	600	100	1.14	10.1	18.3
4	300	300	140	1.25	9.4	10.6
5	200	450	140	1.17	9.8	15.8
6	100	600	140	1.07	11.4	22.3
7	200	300	180	1.1	9.5	15.6
8	100	450	180	1.1	10	19.3
9	300	600	180	1.25	9.4	13.1

Dall'analisi dei valori ottenuti si evince che la velocità di avanzamento della vite è il parametro di processo più rilevante.



*Sol fraction as a function of screw speed and feed rate*

Per quanto concerne le proprietà di trazione dai dati riportati nella tabella seguente si evidenzia che nessun parametro di processo influisce in modo determinante sull'allungamento a rottura e sulla resistenza a trazione dei campioni analizzati.

Sample #	Feed rate lb/h	Screw speed min <sup>-1</sup>	Melt temp. °C	Tensile strength MPa	Elongation at break %	Modulus at 100 % psi
1	100	300	100	10.0 ± 0.4	220 ± 9	455
2	300	450	100	10.5 ± 0.7	214 ± 8	487
3	200	600	100	10.6 ± 0.7	225 ± 8	458
4	300	300	140	11.0 ± 0.4	209 ± 3	521
5	200	450	140	11.2 ± 0.5	223 ± 6	487
6	100	600	140	9.4 ± 0.5	223 ± 11	422
7	200	300	180	10.2 ± 0.5	213 ± 4	482
8	100	450	180	9.6 ± 0.2	217 ± 3	450
9	300	600	180	11.4 ± 0.3	225 ± 4	502



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

I risultati ricavati dallo studio in oggetto hanno evidenziato che solo la velocità di avanzamento ha un effetto significativo sul valore della frazione sol e sulla densità del reticolato (crosslink) della gomma devulcanizzata. In particolare, i dati ottenuti dall'attività sperimentale hanno mostrato quanto segue: la velocità di avanzamento aumenta, la frazione di sol diminuisce e aumenta la densità del crosslink. È stato dimostrato che sia la velocità di avanzamento che la velocità della vite mostrano effetto significativo sul valore di viscosità Mooney dei campioni di gomma devulcanizzata. In particolare, il valore di viscosità Mooney diminuisce quando la velocità di avanzamento diminuisce e la velocità della vite aumenta. Tra le variabili prese in considerazione nessuna ha mostrato alcun effetto significativo sulle proprietà meccaniche della gomma devulcanizzata ossia sull'allungamento a rottura e sulla resistenza a trazione.



## 2.7 Influenza delle variabili di processo sulla devulcanizzazione chimica di gomma naturale vulcanizzata allo zolfo [7]. Influence of process variables on chemical devulcanization of sulfur-cured natural rubber.

È stata studiata e valutata la devulcanizzazione chimica della gomma naturale vulcanizzata con zolfo (NR) usando il perossido di benzoile (BPO) come agente devulcanizzante. L'obiettivo principale di questo studio è determinare la concentrazione ottimale di BPO necessaria per la devulcanizzazione chimica della gomma naturale vulcanizzata e studiare gli effetti delle variabili di processo sulle proprietà meccaniche dei materiali risultanti. Il grado di devulcanizzazione è stato valutato misurando la densità del reticolato della gomma rigenerata usando la frazione volumetrica della gomma dopo che il rigonfiamento e il contenuto di sol-gel e le proprietà meccaniche sono valutati attraverso misure di trazione. Nella tabella seguente vengono specificate le proprietà della NR utilizzata.

Mechanical properties of the used NR.

Sample	CLD ( $10^4$ mol/g)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Density ( $g/cm^3$ )
NR (115-L(SMR))	2.59	22	447	1.1

Il processo di devulcanizzazione mediante xilene come solvente e perossido di benzoile come agente devulcanizzante è stato effettuato in un forno. Lo xilene (punto di ebollizione:  $139^{\circ}C$ ) è un solvente adatto per tale tipo reazione ad alta temperatura. Il foglio di gomma vulcanizzato (20g) con varie quantità di perossido di benzoile e quantità appropriata di xilene sono stati tenuti nel forno a temperatura costante. La quantità di solvente sufficiente per mantenere il foglio di gomma immerso nel solvente è stata stimata in circa 100ml. La devulcanizzazione è stata effettuata utilizzando 4 diverse concentrazioni di BPO (0, 2, 4, 6 e 8phr) per 2 ore a temperatura costante ( $80^{\circ}C$ ). È stato studiato l'effetto del tempo di devulcanizzazione (2 e 4 ore) sui campioni trattati con quantità ottimizzata di BPO aventi una densità omogenea di circa  $1,1g/cm^3$ . Le proprietà meccaniche dei provini di gomma devulcanizzata sono state determinate attraverso test di trazione e comparate con le corrispondenti ottenute con



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

provini di gomma originale. La NR vergine è stata miscelata con la gomma rigenerata (RR) con rapporto 60/40, quindi le miscele sono state lavorate con ingredienti secondo la tabella seguente sul mulino per circa 15 minuti per ottenere composti NR omogenei. I composti risultanti sono stati quindi vulcanizzati a 155°C per il tempo di curing ottimale di  $t_{90}$  mediante stampaggio a compressione.

Formulations of the blends in phr.

Formulation	4-9-13
NR	60
RR	40
N660	23
oil	9
Sulfur	1
ZnO	5
Stearic acid	2
MBS	1.2
PVI	0.2
TMTD	0.3

Al fine di determinare il contenuto di sol della gomma devulcanizzata, l'estrazione della parte solubile è stata effettuata usando il metodo di rigonfiamento secondo ASTM D6814-02. La parte insolubile è stata considerata come contenuto di gel. Il metodo menzionato è stato effettuato dopo la pre-rimozione della sostanza a basso peso molecolare come l'olio di lavorazione nella gomma. Pertanto, un'apparecchiatura di soxhlet con acetone come solvente di estrazione è stata utilizzata per almeno 12h, prima della misurazione del rigonfiamento. La frazione sol è il risultato sia della reticolazione che della scissione della catena principale che mostra la quantità di rottura della rete di gomma durante il processo. Il grado di devulcanizzazione dei campioni presi in esame è stato calcolato utilizzando la seguente formula:

$$\text{Devulcanizzazione (\%)} = [(V_{e2} - V_{e1}) / V_{e1}] * 100$$

dove  $V_{e1}$  e  $V_{e2}$  rappresentano la densità dei legami rispettivamente prima e dopo il processo di devulcanizzazione analizzato. La resistenza a trazione, l'allungamento a rottura e il modulo a diversi allungamenti dei vulcanizzati in gomma sono stati misurati utilizzando una macchina per prove di trazione secondo ASTM-D412-68 a temperatura ambiente. I test sono stati effettuati a una velocità di 500±50mm/minuto.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

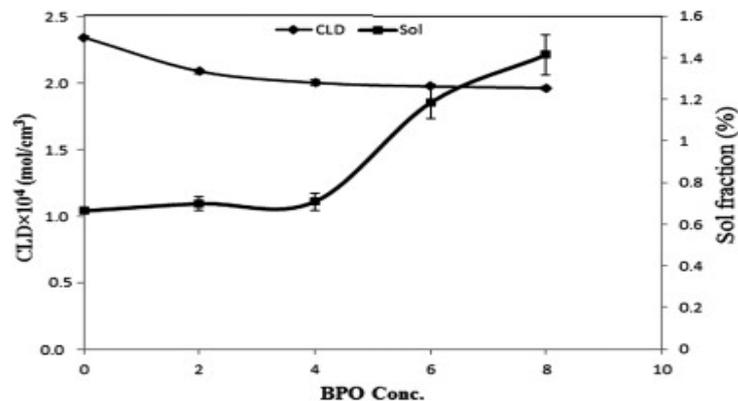
Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



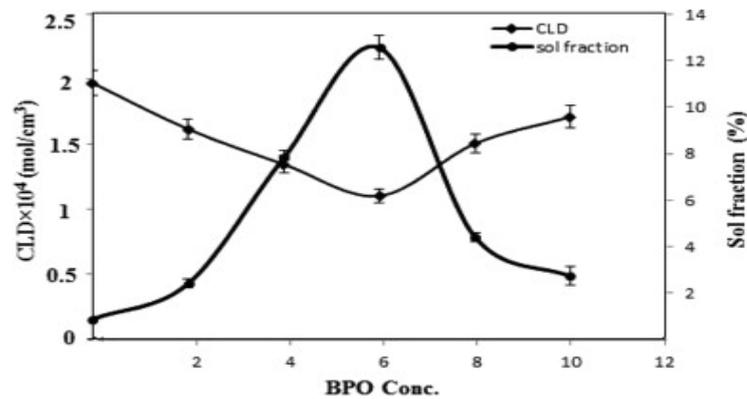
**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

I risultati della sperimentazione mostrano che la frazione di volume della gomma e la densità dei legami diminuiscono con l'aumentare della concentrazione di BPO fino a 8phr. Successivamente, sia la frazione sol che la percentuale di devulcanizzazione sono state aumentate. La rottura del debole legame O–O del BPO a 80°C crea radicali altamente instabili. Questi radicali o radicali generati dai radicali primari reagiscono istantaneamente con lo zolfo nella gomma indurita. Maggiore è la concentrazione di BPO, maggiore è la rottura dei legami di zolfo, con conseguente riduzione della densità del reticolato e conseguente aumento della percentuale di devulcanizzazione.



Il tempo di reazione ha un ruolo importante nella devulcanizzazione chimica che ha attribuito la forte reazione tra i radicali benzoilici e i legami crociati della gomma. Più lungo è il tempo di reazione, maggiore è il grado di devulcanizzazione raggiunto. E' possibile osservare una riduzione lineare della densità del reticolato con aggiunta di BPO fino a circa 6phr. Tuttavia, la reticolazione risulta ridotta con l'ulteriore aggiunta di BPO fino a 10phr come si evince dai grafici sopra riportati. I risultati ottenuti possono essere interpretati in modo tale che sia a bassa temperatura che a breve tempo della reazione, i legami con energia di legame inferiore (S–S) si rompano.

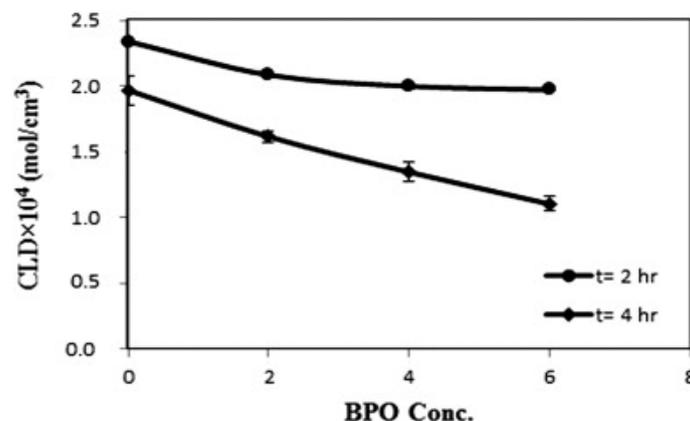


Tuttavia, a temperature più elevate e/o più è lungo il tempo di reazione aumenta la possibilità di rottura di legami con energia di legame più elevata (C–S e C–C). Quando questi legami si rompono, vengono prodotti i radicali liberi.

Bonds energies of chemical units involved in sulfur crosslinked NR

Type of bonds to be broken	Energy required (kJ/mol)
C–S	270
S–S	240
C–C	345

L'influenza del tempo di reazione sul grado di reticolazione usando diverse concentrazioni di BPO è mostrata in figura: la densità del reticolato a 4 ore del tempo di reazione risulta superiore alla quantità ottenuta a 2 ore. Inoltre, è stata ottenuta una densità di reticolazione più bassa a una concentrazione più elevata di BPO.





Sono state poi misurate le proprietà meccaniche dei campioni devulcanizzati, ossia sono state ricavate sperimentalmente la resistenza alla trazione e l'allungamento a rottura e i valori ottenuti sono stati confrontati con i corrispettivi relativi ai campioni NR come evidenziato nei grafici seguenti.

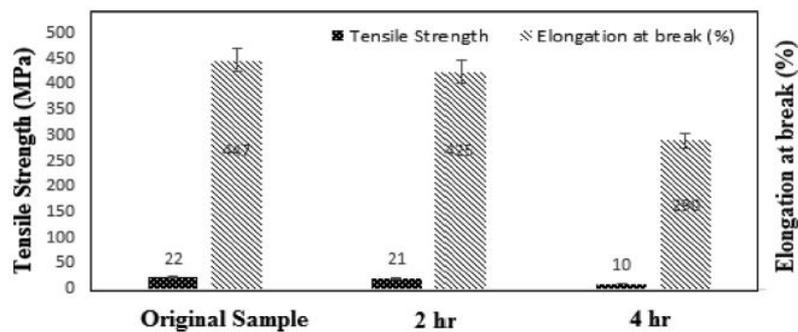


Fig. 8. Effects of the reaction time on tensile strength and elongation at break.

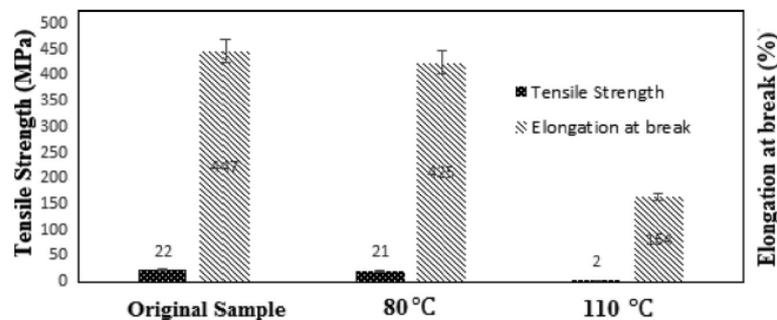


Fig. 9. Effects of the reaction temperature on tensile strength and elongation at break.

Poiché la resistenza alla trazione è una funzione della densità del reticolato, si prevede che la gomma devulcanizzata abbia una resistenza alla trazione inferiore rispetto a quella originale. Mentre i radicali benzoilici rompono i legami solfidici, la densità del reticolato diminuisce. Pertanto, diminuiscono anche la resistenza alla trazione e l'allungamento a rottura. D'altra parte, la scissione della catena principale provoca un forte calo delle proprietà meccaniche a causa del degrado della rete di gomma ad alta temperatura di reazione (110°C), ad alta concentrazione di BPO (superiore a 6phr) e anche a tempi di reazione elevati. Confrontando i risultati ottenuti, si è concluso che la



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

temperatura di reazione è il parametro più efficace nella devulcanizzazione chimica di NR usando BPO. In generale, la devulcanizzazione chimica di NR potrebbe essere effettuata a basse temperature e brevi tempi di reazione senza scissione della catena principale e forte caduta delle sue proprietà meccaniche.

Mechanical properties of the rubber blends.

Compound no.	Tensile strength (MPa)	Hardness (shore A)	Elongation at break (%)	Modulus at 20% (MPa)	Modulus at 50% (MPa)	Modulus at 100% (MPa)	Modulus at 200% (MPa)	Modulus at 300% (MPa)
Original	22.0	50.5	447	0.65	1.05	1.8	4.1	7.72
4	13.0	56.6	389	0.72	1.19	2.05	4.60	8.75
9	16.5	55.8	408	0.71	1.21	2.09	4.80	9.37
14	16.0	54.5	400	0.68	1.15	2.04	4.85	9.61

Secondo i risultati mostrati nella tabella sopra riportata, la gomma naturale rivulcanizzata presenta una resistenza alla trazione e una percentuale di allungamento a rottura inferiori rispetto a quella originale. La gomma rivulcanizzata contiene una certa quantità di degradazione della catena principale, che riduce la percentuale di allungamento e quindi la sua resistenza alla trazione. Tra i campioni rivulcanizzati, il campione n.4 ha una resistenza alla trazione inferiore e la percentuale di allungamento a rottura dovuta al contenuto di sol inferiore e alla percentuale di devulcanizzato inferiore. La frazione di gel della gomma rigenerata funge da "sito debole" per la trasmissione dello stress nei suoi dintorni, con conseguente minore resistenza alla trazione e allungamento alla rottura. I campioni n.9 e 14 mostrano migliori proprietà meccaniche e, a causa dei dati vicini sui contenuti di sol e della percentuale di devulcanizzazione di questi due campioni, la quantità di proprietà meccaniche è approssimativamente uguale. La durezza di tutti i campioni rivulcanizzati è superiore a quella originale, probabilmente a causa della maggiore percentuale di riempitivo in gomma rigenerata. Il modulo dei campioni rivulcanizzati è superiore a quello originale. Concludendo in questo studio sono stati presi in esame gli effetti di importanti parametri di recupero tra cui la temperatura, il tempo e la concentrazione dell'agente devulcanizzante. I risultati ottenuti hanno mostrato che a tempi di reazione più brevi (2 ore) e concentrazioni più basse dell'agente devulcanizzante (2, 4, 6 e 8phr), la scissione di devulcanizzazione dei legami reticolati potrebbe essere eseguita



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

selettivamente. Tuttavia, l'aumento della concentrazione di BPO, provoca scissione del crosslink in maniera selettiva. Il tempo di reazione ha avuto un effetto diretto sulla devulcanizzazione chimica di NR: ha portato a una catena non selettiva e una scissione del reticolato. L'aumento della temperatura di reazione e una minore concentrazione di BPO (4phr) ha portato ad un significativo calo delle proprietà meccaniche che indica un degrado della rete della gomma. Sono state inoltre determinate le proprietà meccaniche dei campioni rivulcanizzati e i risultati hanno mostrato che per i campioni n.9 e 14 la sostituzione del 40% in peso della gomma vergine con quella devulcanizzata nella miscela non ha avuto effetti negativi sulle proprietà meccaniche della gomma vulcanizzata. Il metodo di recupero raccomandato per il recupero chimico di NR è un processo alla concentrazione ottimale di BPO, tempo più lungo e temperatura più bassa. Pertanto, l'uso di una bassa quantità di gomma devulcanizzata non deteriora troppo le proprietà meccaniche della gomma vergine.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

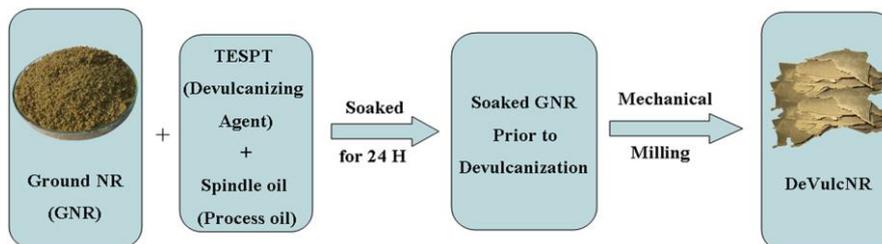
Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

## **2.8 Devulcanizzazione meccanochimica di gomma naturale attraverso prodotti chimici [8]. Mechanochemical devulcanization of natural rubber vulcanizate by dual function disulfide chemicals.**

La gomma naturale devulcanizzata (DeVulcNR) è stata prodotta da NR vulcanizzata in un mulino a miscelazione a rulli aperti utilizzando bis (3-trietossisilil propil) tetrasolfuro (TESPT), un nuovo agente devulcanizzante. La versatilità dell'agente devulcanizzante proposto TESPT è che agisce come agente devulcanizzante durante la devulcanizzazione e come agente di accoppiamento durante la dispersione del riempitivo di silice in composto di gomma devulcanizzata. L'entità della devulcanizzazione è stata monitorata attraverso le misurazioni del contenuto di sol, contenuto di gel, densità del reticolato, peso molecolare tra legami crociati, viscosità Mooney della gomma devulcanizzata e grado di devulcanizzazione in funzione del tempo di devulcanizzazione e della concentrazione di TESPT. Lo studio dell'entità della devulcanizzazione monitorando i parametri sopra menzionati indica chiaramente che la concentrazione ottimale di TESPT è di 6ml. Pertanto, per ulteriori studi DeVulcNR viene preparato utilizzando 6ml di TESPT e designato come DeVulcNR-6 per ottimizzare il tempo di devulcanizzazione. Determinazione della frazione di catene polimeriche immobilizzate dello studio DeVulcNR-6 mediante calorimetria a scansione differenziale (DSC) indica che con il contenuto di sol la frazione di catene polimeriche immobilizzate diminuisce a causa dell'aumento del peso molecolare tra i legami crociati. Per avere un'idea sull'applicazione di DeVulcNR nella formulazione del prodotto sono state studiate le caratteristiche di rivulcanizzazione in presenza di filler di silice. Il tempo di polimerizzazione ottimale diminuisce mentre la velocità di polimerizzazione aumenta con il tempo di devulcanizzazione. Le proprietà meccaniche, ad es. Modulo al 50% e 100% di allungamento, resistenza alla trazione e allungamento a rottura aumenta con il tempo di devulcanizzazione fino a 40 minuti. Per vedere il rinforzo del riempitivo di silice, le proprietà meccaniche di ReVulcNR-6 con silice vengono confrontate con quelle di ReVulcNR-6 senza silice. I dati di proprietà



meccaniche e di comportamento termico indicano chiaramente che il tempo ottimale per la devulcanizzazione è di 40 minuti. Gli studi di microscopia elettronica a scansione (SEM) mostrano ulteriormente la coerenza e l'omogeneità di DeVulcNR-6 nel revulcanizzato quando la devulcanizzazione viene effettuata mediante concentrazione TESPT ottimale 6ml e tempo di devulcanizzazione 40 minuti. Cento grammi di GNR sono stati miscelati con olio per fuso (10ml) e TESPT in varie proporzioni (2, 4, 6 e 8ml). La miscela è stata quindi mantenuta per 24 ore in ammollo prima della devulcanizzazione e infine è stata trasferita in un mulino aperto a due rulli e la macinazione è stata effettuata con un rapporto di attrito di 1,2 per vari intervalli di tempo. Il diagramma di flusso per la preparazione di DeVulcNR è mostrato nel diagramma seguente. La devulcanizzazione è stata effettuata attorno alla temperatura ambiente. I NR devulcanizzati preparati dopo 20, 30, 40, 50 e 60minuti di fresatura sono stati designati rispettivamente come DeVulcNR (20), DeVulcNR (30), DeVulcNR (40), DeVulcNR (50) e DeVulcNR (60).



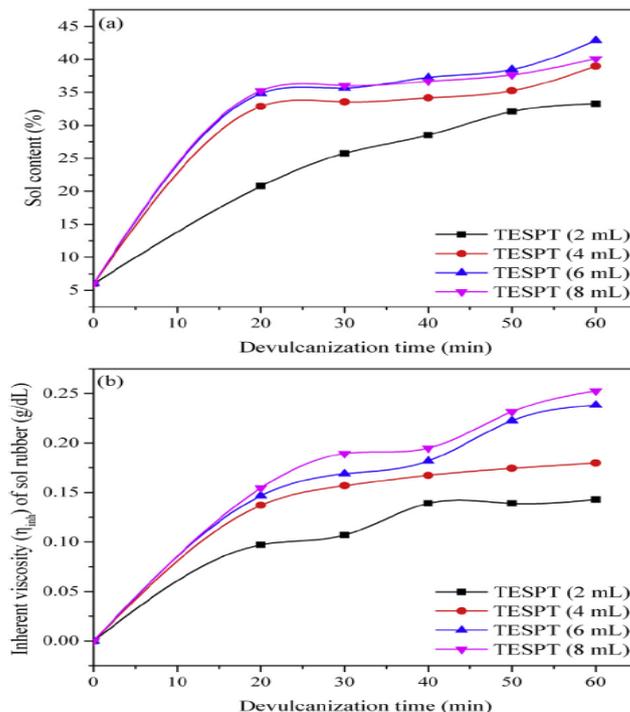
I campioni NR vulcanizzati e devulcanizzati sono stati estratti inizialmente per 48 ore in acetone per la rimozione di sostanze non reagite. Quindi la frazione solubile (sol) e insolubile (gel) di DeVulcNR sono state determinate dopo 72 ore di estrazione di Soxhlet con toluene seguita dall'essiccazione del campione in un forno sottovuoto a 70°C, con un peso ancora costante. Le frazioni gel e sol sono state calcolate dalle seguenti equazioni:

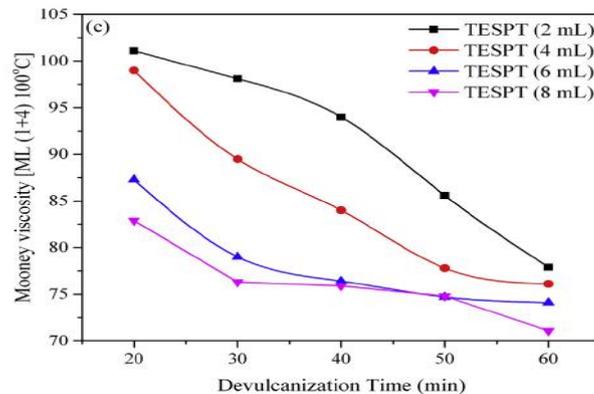
$$\text{Gel fraction} = 1 - \frac{\text{Weight of dissolved rubber in solvent}}{\text{Weight of the rubber sample after acetone extraction}}$$

$$\text{Sol fraction} = 1 - \text{Gel fraction}$$



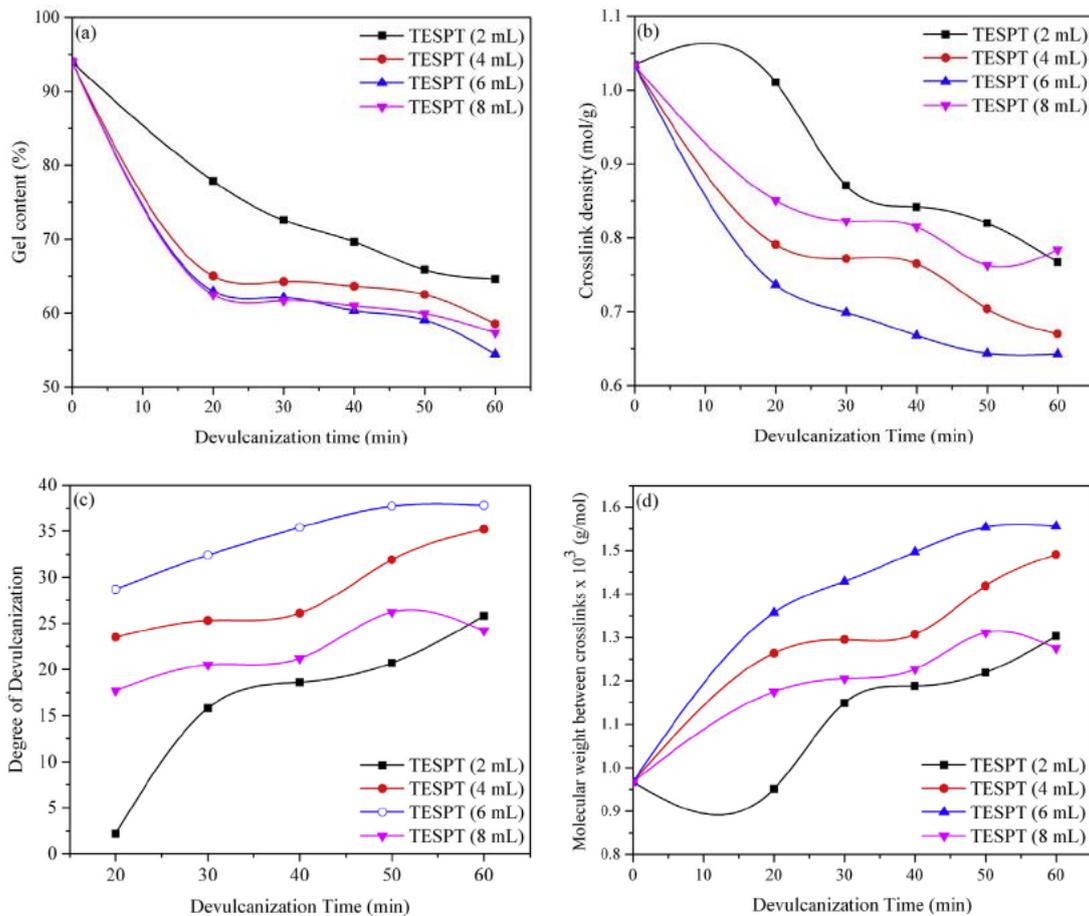
Da questi studi è stata ottimizzata la concentrazione di TESPT (6 ml); successivamente sono stati condotti altri test per ottimizzare i tempi di devulcanizzazione. Il contenuto di sol di DeVulcNR rispetto al tempo di devulcanizzazione a diverse concentrazioni di agente devulcanizzante è presentato nelle figure seguenti. È evidente dalla figura (a) che per tutte le DeVulcNR, la frazione di sol maggiore si ottiene dopo 60 minuti di devulcanizzazione, ma la tendenza crescente è massima fino a 20 minuti e quindi viene rallentata, indicando una dipendenza maggiore della frazione di sol con il tempo di devulcanizzazione. Durante lo sviluppo della devulcanizzazione, GNR subisce una riduzione volumetrica, con conseguente rottura casuale della catena polimerica e scissione del reticolato. Inoltre, si evince che il più alto contenuto di sol è raggiunto quando la concentrazione di TESPT è di 6ml. Tuttavia, per un ulteriore aumento della concentrazione di TESPT (8ml) il contenuto di sol diminuisce.





Per avere un'idea qualitativa del peso molecolare della frazione di sol, la viscosità intrinseca della gomma di sol viene determinata e presentata in figura (b): con l'avanzamento del tempo di devulcanizzazione, la viscosità intrinseca della gomma sol aumenta per tutti i DeVulcNR a diverse concentrazioni di TESPT. Nella devulcanizzazione mecanochimica, inizialmente, il TESPT frammentato si combina con la catena polimerica rotta o il legame reticolato. Tuttavia, con l'avanzamento della macinazione non sono più disponibili radicali disolfuro frammentati di TESPT da combinare con radicali a catena polimerica rotti e legami reticolati. Di conseguenza, la chiusura del DeVulcNR a basso peso molecolare generato dal taglio, formata attraverso la scissione omolitica di C-C il legame da parte dei radicali disolfuro frammentato di TESPT, diminuisce gradualmente con il tempo di devulcanizzazione.

La figura (c) mostra la viscosità Mooney dei DeVulcNR in funzione del tempo di devulcanizzazione a diverse concentrazioni di TESPT. Indica che la viscosità Mooney di DeVulcNR diminuisce con la devulcanizzazione e che la viscosità Mooney più bassa viene raggiunta con un tempo di macinazione di 60 minuti e una concentrazione di TESPT di 6ml. Successivamente è stato verificato il contenuto di gel e la densità del reticolato dei DeVulcNR a varie concentrazioni dell'agente devulcanizzante, TESPT, in funzione del tempo di macinazione.



È evidente dai grafici che sia il contenuto di gel che la densità del reticolato dei DeVulcNR diminuiscono con l'aumentare del tempo di devulcanizzazione a causa della scissione della catena polimerica e dei legami del reticolato. L'aumento della concentrazione di TESPT provoca una diminuzione del contenuto di gel e della densità del reticolato fino a 6ml e quindi aumenta nuovamente. Tuttavia, un ulteriore aumento della concentrazione di TESPT fino a 8ml aumenta il contenuto di gel e la densità del reticolato di DeVulcNR poiché una certa quantità di TESPT può formare legami di reticolazione nelle catene polimeriche durante la devulcanizzazione. Anche qui la frazione di gel e la densità di reticolazione più basse si ottengono dopo 60 minuti di



fresatura. Il grado di devulcanizzazione di DeVulcNR è stato valutato in funzione della densità del reticolato. La figura (c) rappresenta il grado di devulcanizzazione di DeVulcNR a diverse concentrazioni di TESPT, in funzione del tempo di devulcanizzazione. Dalla figura è chiaro che il grado di devulcanizzazione aumenta con il tempo di devulcanizzazione. Sebbene il grado massimo di devulcanizzazione sia stato raggiunto dopo una macinazione di 60 minuti (37,8%), l'entità dell'aumento è marginale da 50 minuti (37,7%) a 60 minuti (37,8%) di tempo di devulcanizzazione, quando la concentrazione di TESPT era di 6 ml. Il peso molecolare tra i legami crociati di gomma devulcanizzata a diverse concentrazioni di TESPT, in funzione del tempo di fresatura, è presentato in figura (d). Appare evidente che il peso molecolare tra i legami del reticolato aumenta con l'aumentare del tempo di fresatura. La ragione dell'aumento del peso molecolare con il tempo di macinazione può essere spiegata con l'aiuto del meccanismo coinvolto nel corso della devulcanizzazione. L'analisi dello zolfo di NR vulcanizzato, DeVulcNR-6 (20), DeVulcNR-6 (40) e DeVulcNR-6 (60), come presentato nella tabella seguente, rivela che il contenuto di zolfo aumenta con il tempo di macinazione, il che indica che il TESPT frammentato è collegato con DeVulcNR durante la devulcanizzazione.

Sulfur analysis results of vulcanized NR and DeVulcNR-6s.

Sample code	Sulfur (%)
Vulcanized NR	2.97
DeVulcNR-6(20)	2.98
DeVulcNR-6(40)	3.20
DeVulcNR-6(60)	3.21

Le immagini seguenti rappresentano le micrografie SEM di DeVulcNR-6 (20) (a), DeVulcNR-6 (40) (b) e DeVulcNR-6 (60) (c). Tutti questi DeVulcNR-6 contengono parti sol e gel. Dalle micrografie è evidente che tutti i DeVulcNR-6 sono materiali plastici omogenei contenenti una struttura granulare di gomma gel. Tuttavia, con l'aumentare del tempo di devulcanizzazione, la struttura granulare del gel di gomma scompare e il prodotto viene convertito in materiale plastico relativamente omogeneo.



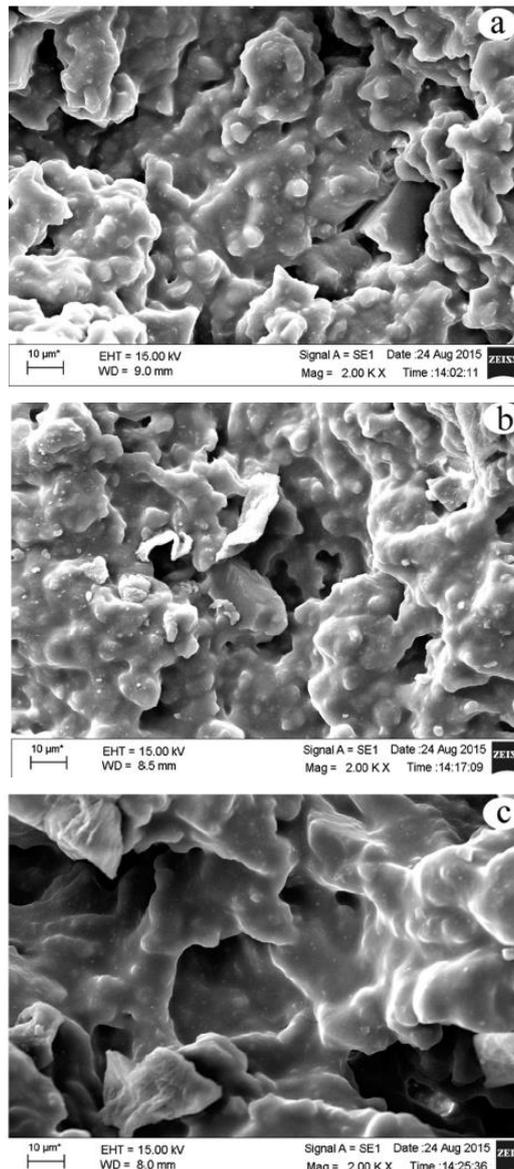
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250



I parametri di lavorazione durante la devulcanizzazione hanno un effetto pronunciato sulle proprietà meccaniche delle gomme revulcanizzate. La figura seguente mostra le dipendenze da sforzo-deformazione per la silice contenente ReVulcNR-6 in diversi vulcanizzati di gomma devulcanizzata nel tempo. Dalla figura è evidente che lo stress



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

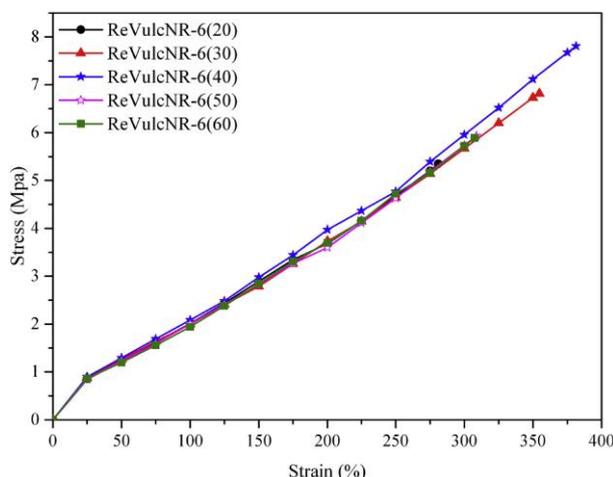
Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

di allungamento aumenta con il tempo di devulcanizzazione fino a 40 minuti per un ulteriore aumento del tempo di devulcanizzazione lo stress di allungamento diminuisce. A seconda dell'entità della devulcanizzazione, il modulo al 50% e al 100% di allungamento, resistenza alla trazione, allungamento alla rottura e durezza di ReVulcNR-6 variano sia in presenza che in assenza di silice.



Curing characteristics of compounded DeVulcNR and mechanical properties of ReVulcNR at different milling times.

Curing characteristics	Sample code				
	DeVulcNR-6(20)	DeVulcNR-6(30)	DeVulcNR-6(40)	DeVulcNR-6(50)	DeVulcNR-6(60)
Optimum cure time ( $t_{90}$ , min)	14.73 (13.26)	13.51 (11.63)	9.70 (11.13)	8.55 (10.35)	8.38 (5.09)
$t_{10}$ , min	0.98 (1.30)	1.15 (1.35)	1.28 (1.23)	1.18 (1.31)	1.21 (1.22)
$t_{50}$ , min	1.85 (2.39)	2.10 (2.44)	2.40 (2.30)	2.08 (2.28)	2.15 (2.03)
Minimum torque (ML) (Nm)	0.26 (0.09)	0.22 (0.10)	0.19 (0.08)	0.21 (0.07)	0.18 (0.06)
Maximum torque (MH) (Nm)	0.90 (0.61)	0.84 (0.55)	0.80 (0.58)	0.80 (0.52)	0.78 (0.46)
Extent of cure (MH-ML) (Nm)	0.64 (0.52)	0.62 (0.45)	0.61 (0.50)	0.59 (0.45)	0.60 (0.40)
Cure rate	7.27 (8.36)	8.09 (9.73)	11.88 (10.10)	13.57 (11.06)	13.95 (25.84)

Mechanical Properties	Sample code				
	ReVulcNR-6(20)	ReVulcNR-6(30)	ReVulcNR-6(40)	ReVulcNR-6(50)	ReVulcNR-6(60)
50% Modulus (MPa)	1.258 (0.584)	1.275 (0.620)	1.286 (0.673)	1.247 (0.637)	1.227 (0.618)
100% Modulus (MPa)	1.967 (0.862)	2.007 (0.889)	2.079 (0.959)	2.018 (0.883)	1.966 (0.877)
Tensile strength (MPa)	5.888 (1.909)	6.822 (1.726)	7.795 (1.660)	5.997 (1.505)	5.900 (1.373)
Elongation at break (%)	280.28 (283.72)	349.59 (253.35)	387.04 (231.70)	331.37 (205.79)	305.30 (180.09)
Hardness (Shore A)	66.6 (49.0)	65.5 (49.6)	66.0 (50.0)	67.1 (50.0)	63.6 (50.0)
Crosslink density $\times 10^{-3}$ (mol/g)	0.974 (1.083)	0.977 (1.081)	0.971 (1.083)	0.983 (1.065)	0.975 (1.056)

Values in parentheses indicate the curing characteristics and mechanical properties of DeVulcNR-6 and ReVulcNR-6 without silica.

I valori di modulo, resistenza alla trazione e allungamento alla rottura in qualsiasi particolare momento di devulcanizzazione indicano chiaramente l'efficienza di rinforzo del riempitivo di silice in ReVulcNR-6. Poiché la devulcanizzazione mecanochimica



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

può comportare la rottura dei legami della catena principale e dei legami crociati l'aumento del tempo di devulcanizzazione aumenta di conseguenza il numero di catene polimeriche corte nella matrice di gomma interrompendo la trasmissione delle sollecitazioni e diminuisce la resistenza alla trazione e l'allungamento a rottura per ReVulcNR-6 (50) e ReVulcNR-6 (60). La durezza del NR devulcanizzato non cambia sensibilmente con il tempo di fresatura. Lo studio delle proprietà meccaniche della silice contenente ReVulcNR-6 indica chiaramente che il tempo ottimale di devulcanizzazione è di 40 min.

La devulcanizzazione mecanochimica del vulcanizzato di gomma naturale macinato è stata effettuata da un agente devulcanizzante a doppia funzione, vale a dire TESPT. Per ottimizzare le condizioni di devulcanizzazione e la concentrazione dell'agente devulcanizzante, sono state verificate la frazione sol, il contenuto di gel, la viscosità intrinseca della gomma sol, la densità del reticolato, la viscosità Mooney e il grado di devulcanizzazione di DeVulcNR. Il contenuto di gel inferiore e la viscosità Mooney della gomma devulcanizzata nonché la viscosità intrinseca più elevata della gomma sol con il progresso della devulcanizzazione indicano una qualità superiore della gomma devulcanizzata. Viene anche proposto il probabile meccanismo di devulcanizzazione, che è anche supportato con successo dal risultato dell'analisi dello zolfo e dall'analisi FTIR. Lo studio DSC indica inoltre un'eccellente correlazione tra il contenuto di sol con la frazione di immobilizzate catene polimeriche per DeVulcNRs. Lo studio SEM rivela che con l'aumentare del tempo di devulcanizzazione la struttura del gel granulare della gomma scompare e il prodotto viene convertito in materiale plastico relativamente omogeneo. La gomma devulcanizzata è stata rivulcanizzata sia in presenza che in assenza di riempitivo di silice. Lo studio delle proprietà meccaniche e del comportamento termico mostra che la concentrazione ottimale di TESPT è di 6ml e il tempo di devulcanizzazione corrispondente è di 40min.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

## **2.9 Studio sul riutilizzo della gomma degli pneumatici dei camion attraverso il processo di devulcanizzazione con difenildisolfuro [9]. Study on reuse of diphenyl disulfide devulcanized natural rubber from truck tires.**

La gomma riciclata è una materia prima preziosa che può sostituire parzialmente la gomma vergine in molti prodotti in gomma. Con l'aggiunta di gomma riciclata alla gomma vergine, tuttavia, le proprietà meccaniche cambiano. Pertanto, le applicazioni della gomma riciclata disponibile sono per lo più limitate a basse concentrazioni negli articoli in gomma. Per aumentare l'uso della gomma riciclata, i suoi effetti negativi sulle proprietà del materiale delle miscele con la gomma vergine devono essere ridotti al minimo. Un modo promettente per raggiungere questo obiettivo è quello di trovare un processo di riciclaggio efficiente per la gomma usata, in modo tale che le catene molecolari in gomma riciclata abbiano proprietà vicine a quelle della gomma vergine. Idealmente, la de-vulcanizzazione viene eseguita in modo tale da ottenere solo la rottura dei collegamenti incrociati di zolfo, mentre le catene polimeriche rimangono intatte. Un'alternativa possibile ai soliti processi è la devulcanizzazione termochimica. Durante un trattamento termico, l'uso di un "aiuto di devulcanizzazione" in piccole quantità ha dato risultati superiori: il difenildisolfuro (DPDS) è uno degli aiuti efficaci per la vulcanizzazione della gomma naturale (NR). La gomma post-consumo negli pneumatici per autocarri può essere convertita in una preziosa materia prima seconda attraverso il processo di devulcanizzazione.

La gomma naturale (NR) degli pneumatici per autocarri usati (UR) è stata riciclata mediante devulcanizzazione termochimica usando DPDS (difenildisolfuro) come agente devulcanizzante. L'efficienza del processo è stata misurata in termini di frazione solubile e densità di crosslink presenti nei materiali devulcanizzati D-UR. Questi ultimi presentano una frazione solubile più alta e una densità di crosslink inferiore rispetto ai rispettivi valori riscontrati nella gomma UR; ossia si evidenzia la distruzione dei legami della gomma attraverso il processo di devulcanizzazione. Sono state testate diverse



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

composizioni nelle miscele concludendo che risulta possibile arrivare ad una carica anche del 40% di D-UR ottenendo proprietà meccaniche finali ugualmente accettabili. La granulometria testata aveva una dimensione di 0.40mm; mentre la gomma UR di partenza aveva la seguente composizione: gomma naturale 50%, nerofumo 30%, acetone 7% e cenere 13%. La temperatura è un fattore determinante per il processo e l'aggiunta di DPDS (difeniledisolfuro) la migliora notevolmente.

The compounding formulations.

Ingredients	Virgin		Quantities (phr)						
	NR	D-UR	Blend ratio				Sulfur		
			1	2	3	4	1	2	3
NR	100	–	<b>80.0</b>	<b>60.0</b>	<b>40.0</b>	<b>20.0</b>	60.0	60.0	60.0
D-UR	–	100	<b>20.0</b>	<b>40.0</b>	<b>60.0</b>	<b>80.0</b>	40.0	40.0	40.0
CB-N550	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
Clay	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
Zinc Oxide	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Stearic acid	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Sulfur	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	<b>2.0</b>	<b>3.0</b>	<b>4.0</b>
TBBS	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
6PPD	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
TMQ	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Wax	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
TDAE oil	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0

La frazione solubile (sol) di UR e D-UR è stata determinata mediante un'estrazione di Soxhlet in acetone e THF. L'estrazione è stata seguita asciugando i campioni in un forno sottovuoto a 40°C e determinando la perdita di peso fino a peso costante. La frazione di sol è stata definita come la somma delle frazioni solubili in acetone e THF (o peso della gomma disciolta in solventi). È stata apportata la correzione per i curativi estratti con acetone che rimangono nell'UR originale. I campioni estratti sono stati quindi gonfiati in toluene per 72 ore a temperatura ambiente. È stato misurato il peso di un vulcanizzato gonfio, dopo la rimozione del liquido di superficie con carta assorbente. La densità di reticolazione è stata stimata dalle equazioni di Flory-Rehner.



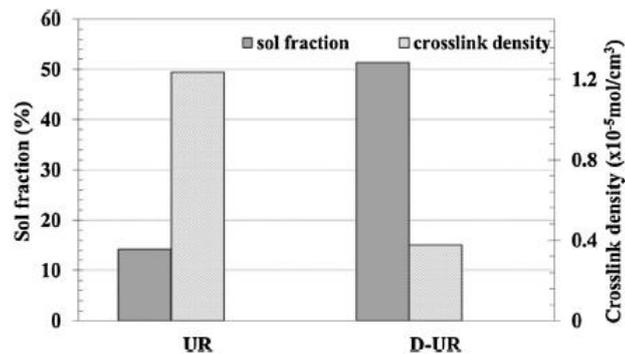
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250



La frazione solubile di D-UR è significativamente superiore a quella di UR non trattata. Si osserva una frazione sol di quasi il 60% in D-UR. L'aumento della frazione di sol di gomma indica la rottura della rete di gomma, che si verifica durante la vulcanizzazione. Inoltre, la densità del reticolato del D-UR è drammaticamente bassa rispetto all'UR vergine. Ciò dimostra chiaramente che la devulcanizzazione ha disintegrato la rete di gomma. Uno strumento utile per comprendere ulteriormente il meccanismo di de-vulcanizzazione è il metodo sviluppato da Horikx: una relazione teorica tra la frazione solubile generata dopo il degrado di una rete polimerica e la relativa riduzione della densità del reticolato, con scissione della catena principale o rottura del reticolato. La frazione sol di D-UR in funzione della diminuzione relativa della densità del reticolato (la percentuale di densità del reticolato dei materiali dopo la de-vulcanizzazione rispetto a quella di prima della devulcanizzazione) è mostrata nella figura seguente. Le curve corrispondono alle modalità pure estreme in cui sono rotte solo le catene principali (curva solida) o solo i collegamenti incrociati (curva tratteggiata). Come si può vedere, il punto dati sperimentale D-UR si trova sul lato destro del grafico, che indica la scissione della rete di gomma D-UR. Tuttavia, è al di sopra della linea di scissione della catena principale, suggerendo che era presente una scissione casuale con una rottura non selettiva della rete di gomma. È noto che la scissione casuale si verifica regolarmente nel riciclo di NR, specialmente a temperature eccessivamente elevate durante la vulcanizzazione.



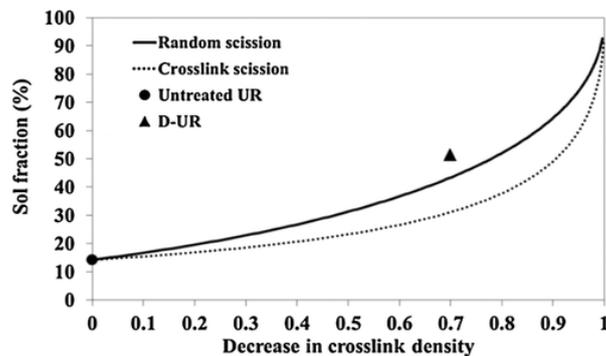
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

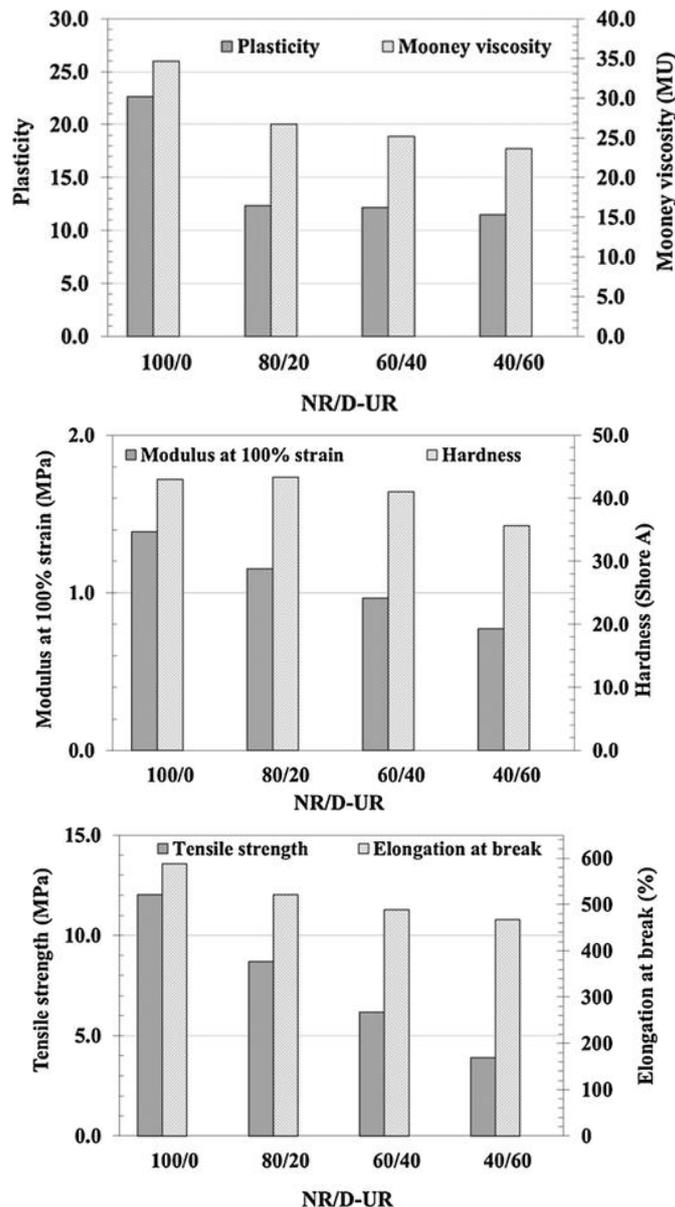


La plasticità e la viscosità Mooney di NR vergine e le miscele di NR/D-UR ai rapporti di miscelazione 80/20, 60/40 e 40/60, prima della rivulcanizzazione, sono mostrate nel grafico seguente. Tuttavia, per alcuni campioni non è stato possibile eseguire i test di plasticità e viscosità Mooney, poiché il puro D-UR e la miscela 20/80 NR/D-UR presentavano un comportamento appiccicoso. Ciò può essere attribuito a una grande frazione di catene corte generate durante la vulcanizzazione, come si può vedere dall'analisi della frazione sol e ciò ha dato una viscosità molto bassa. La plasticità e la viscosità Mooney del NR vergine puro erano entrambe significativamente superiori a quelle delle miscele. L'eccessiva scissione del componente della miscela (D-UR) nella rete di gomma durante la vulcanizzazione è la spiegazione più probabile per questa osservazione. Inoltre, la plasticità e la viscosità di Mooney sono diminuite con il carico D-UR. Apparentemente, il D-UR ha una viscosità molto bassa, e questo è probabilmente troppo basso per applicazioni pratiche, specialmente nelle miscele con gomma vergine ad alto carico di D-UR. Pertanto, la pura D-UR e la miscela 20/80 NR/D-UR sono state escluse da ulteriori studi. Il modulo che generalmente indica la rigidità del materiale diminuisce con l'aumento della frazione di D-UR nella miscela. Tale decremento è correlato alla presenza di catene molecolari corte. Anche la durezza risulta inversamente proporzionale all'aumento della percentuale di D-UR nella miscela così come mostrato nel grafico.



SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA

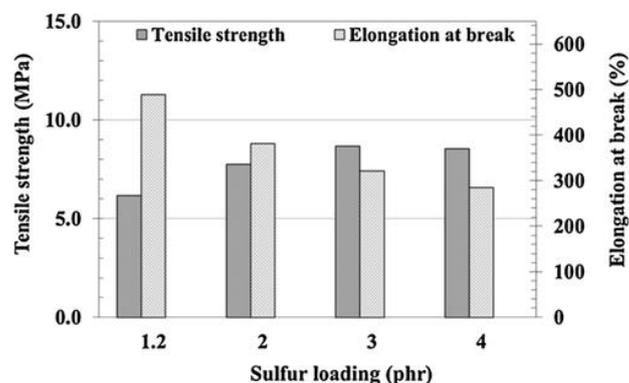
Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250



L'andamento della resistenza a trazione e dell'allungamento a rottura dei provini composti da gomma vergine NR e miscele NR/D-UR mostrato in figura evidenzia una diminuzione di queste proprietà all'aumentare della concentrazione di D-UR.



Un problema nell'applicazione della gomma riciclata è la riduzione della resistenza del materiale con il caricamento di materiale riciclato. I resti parzialmente attivi di additivi vulcanizzanti possono anche influenzare le proprietà della miscela. Al fine di compensare la bassa attività di indurimento e le proprietà di resistenza indesiderabili della miscela, il contenuto di zolfo è stato regolato. Sono stati studiati gli effetti dell'ulteriore zolfo sulle proprietà meccaniche della miscela. La resistenza alla trazione e l'allungamento alla rottura della miscela 60/40 di NR con D-UR, con varie quantità di zolfo. La resistenza alla trazione risulta aumentata con il contenuto di zolfo fino a 3phr. Ciò può essere attribuito ad un aumento della densità del reticolato, poiché la reticolazione è stata migliorata dallo zolfo. Quando il numero di collegamenti incrociati aumenta, le catene di elastomeri diventano più limitate nella loro mobilità e aumenta la forza richiesta per produrre una data deformazione. Tuttavia, aumentando il contenuto di zolfo a 4phr non è stato possibile migliorare ulteriormente la resistenza alla trazione.



Concludendo l'aumento del carico D-UR ha ridotto il modulo, la durezza, la resistenza alla trazione e l'allungamento a rottura. A seconda dell'applicazione specifica, il carico D-UR può arrivare fino al 40% con proprietà meccaniche accettabili.



**2.10 Devulcanizzazione della gomma naturale in compositi con diverse densità di crosslink distinti attraverso un estrusore bivate [10]. Devulcanization of natural rubber in composites with distinct crosslink densities by twin screw extruder.**

In questo studio sono stati analizzati gli effetti del processo di devulcanizzazione attraverso un estrusore bivate co-rotante (ICTSE) su tre provini di gomma naturale (NR) aventi differenti densità di crosslink (CD). Sono stati fissati i parametri di estrusione così come la granulometria iniziale del materiale e il materiale termoplastico da aggiungere nel processo. Successivamente al processo di vulcanizzazione dei compositi sono state caratterizzate la loro frazione solubile (SF), la densità dei crosslink (CD), le proprietà meccaniche e la termogravimetria (TGA). L'estrusione è stata eseguita sugli elastomeri vulcanizzati che evidenziano una rottura selettiva dei crosslink e la stessa caratterizzazione è stata condotta sui provini devulcanizzati ad eccezione delle analisi meccaniche. L'estrusione ha dimostrato una efficace devulcanizzazione evidenziata dall'aumento delle frazioni solubili, dalla riduzione della densità dei crosslink e dal miglioramento della stabilità termica. Questi risultati sono direttamente influenzati dalle differenze preliminari esistenti nelle strutture dei materiali e sulla presenza di etilene vinilacetato (EVA) durante l'estrusione. I tre compositi analizzati contenevano in aggiunta alla matrice di NR, acido stearico, ossido di zinco (ZnO), carbon black (CB) due antiossidanti nelle stesse quantità, acceleranti (CBS), tetrametilthiuramdisulfide (TMTD) e diverse concentrazioni di zolfo.

**Table 1.** Formulation of the Natural Rubber Composites.

NR	Stearic acid	ZnO	Carbon Black	Component (phr)				Sulfur (S)		
				Ant-Oxy A1 e A2	CBS	TMTD	Naphthenic oil	CP1	CP2	CP3
100	2.5	1.5	50	2.0	3.5	0.3	15.0	0.5	1.0	1.5

A1 = Antioxidant TMQ: Polymerized 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline

A2 = Antioxidant 6PPD: N(1,3-dimethyl-butyl)-N'-phenyl-P-phenylenediamine.

L'intervallo di temperatura utilizzato negli esperimenti era compreso tra 150 e 320°C. I ricercatori hanno scoperto che lo stress da taglio che agisce sul materiale durante



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

l'estrusione ha una direzionalità, promuovendo una migliore rottura dei legami perpendicolari alla catena principale, in questo caso i legami incrociati solfidici. Un altro punto menzionato è il possibile effetto di compatibilità che può essere realizzato dai termoplastici quando stabilizzano, attraverso legami chimici, i macroradicali prodotti dalla rottura della rete di gomma, ottimizzando la compatibilità del materiale estruso e le proprietà meccaniche. Hanno osservato una migliore adesione interfacciale tra la gomma devulcanizzata e quella vergine quando miscelata (miscela), causata dalla compatibilità promossa quando si utilizzano materiali termoplastici aggiunti al processo di estrusione. Nel presente lavoro, l'etilenevinilacetato termoplastico (EVA) è stato utilizzato come ausiliario di processo. L'EVA è un copolimero termoplastico che ha eccellenti proprietà di resistenza all'ozono, resistenza all'invecchiamento e buone prestazioni meccaniche. Questo studio mira a valutare il processo di devulcanizzazione di NR da parte dell'ICTSE utilizzando tre composizioni NR con diverse densità di reticolazione, aggiungendo EVA per promuovere il gonfiore e ottimizzare la distribuzione dello stress nella rete elastomerica tridimensionale. I tre compositi NR sono stati caratterizzati meccanicamente mediante prove a trazione utilizzando lo strumento Instron e calcolo della durezza con l'utilizzo di un durometro. Successivamente all'estrusione è stata eseguita un'analisi per valutare il contenuto di frazione solubile (SF) di ciascun provino. Questa prova prevede l'immersione dei campioni in contenitori di 200ml con xilene a 75°C per 6 ore. La percentuale di SF è ottenuta dalla differenza di massa del campione prima ( $M^1$ ) e dopo ( $M^2$ ) l'estrazione in xilene secondo la seguente formula:

$$SF (\%) = [(M^1 - M^2) / M^1] * 100$$

E' stata inoltre determinata la percentuale di devulcanizzazione considerando la percentuale di densità dei crosslink prima  $v_{eb}$  e dopo  $v_{ea}$  l'estrusione.

$$Devulcanizzazione (\%) = [(v_{eb} - v_{ea}) / v_{eb}] * 100$$

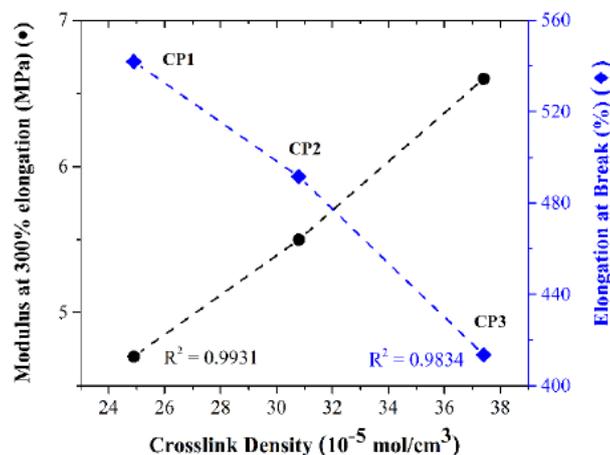


La tabella seguente mostra i risultati ottenuti attraverso i test meccanici per i vari compositi vulcanizzati in relazione al rapporto A (accelerante)/S (percentuale di zolfo), alla coppia massima raggiunta  $T_{max}$  e alla densità di crosslink CD ottenuta nel test di rigonfiamento in solvente. Analizzando i dati appare evidente che esiste una correlazione tra la  $T_{max}$  e le proprietà meccaniche.

Table 2. Mechanical and physical properties of vulcanized NR composites.

Sample	A/S	$T_{Max}$ (dN·m)	Tensile strength (MPa)	Modulus 100% <sup>1</sup> (MPa)	Modulus 300% <sup>2</sup> (MPa)	Elongation at break (%)	Hardness (Shore A)	Crosslink Density ( $10^{-5}$ mol/cm <sup>3</sup> )
CP1	7.6	8.7	23.5 ± 0.2	2.4 ± 0.3	4.7 ± 0.3	541.9 ± 8.1	58.8 ± 0.7	24.9
CP2	3.8	9.5	23.8 ± 1.1	3.2 ± 0.5	5.5 ± 0.2	491.5 ± 24.1	63.2 ± 0.2	30.8
CP3	2.5	9.8	22.5 ± 0.7	4.1 ± 0.3	6.6 ± 0.4	413.5 ± 14.9	64.6 ± 0.3	37.4

<sup>1</sup>Modulus at 100% of elongation and <sup>2</sup>Modulus at 300% of elongation, both during tension test.

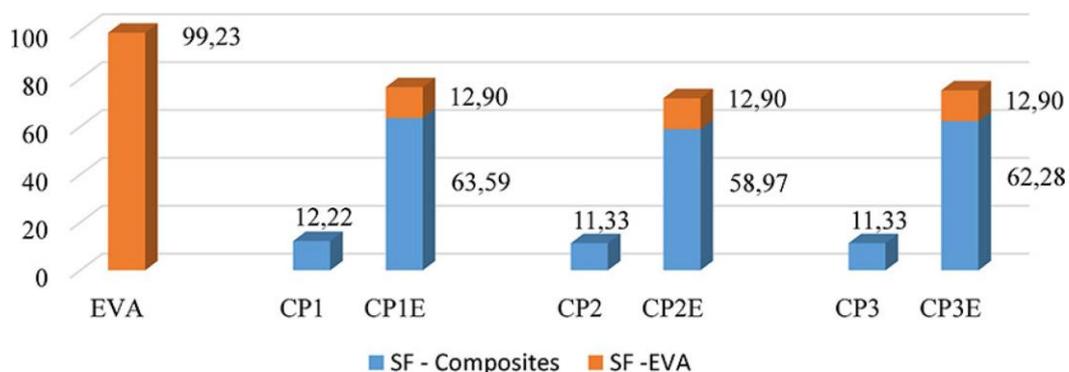


La frazione solubile (SF) è stata valutata con xilene come solvente per i tre compositi NR vulcanizzati prima e dopo l'estrusione. La SF ottenuta può essere composta da residui di additivi solubili in xilene, presenti nei compositi, nonché dal polimero termoplastico (EVA) e NR devulcanizzati, che erano solubili in xilene caldo. Il grafico seguente mostra i risultati comparativi di SF estratti da compositi vulcanizzati NR, prima e dopo l'estrusione. Si osserva che SF era basso per compositi vulcanizzati e

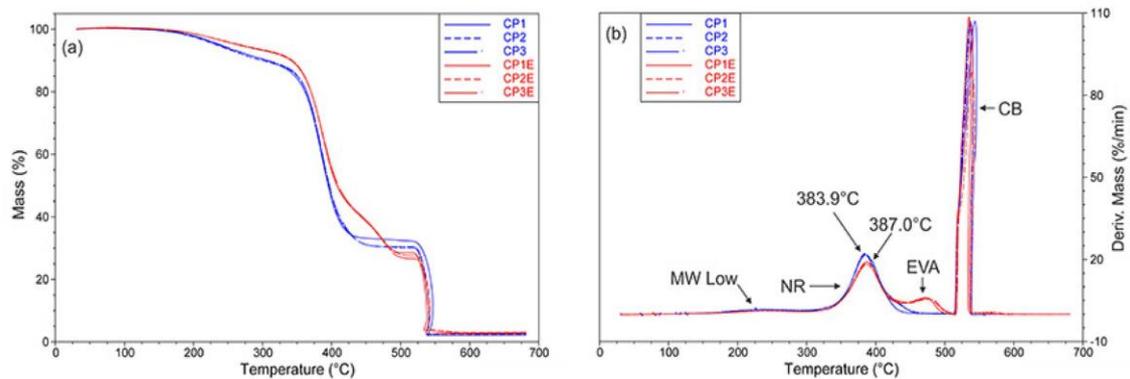


non estrusi con valori intorno al 12% in peso. Basso peso molecolare e/o materiali organici non reagiti, sottoprodotti come acceleratori di vulcanizzazione, olio di processo e persino zolfo libero possono comporre queste parti solubili. Al contrario, i tre compositi estrusi (CP1E, CP2E e CP3E) presentavano un elevato SF che mostrava la liberazione dei segmenti di catene dal reticolo NR vulcanizzato, come conseguenza della rottura dei legami incrociati di zolfo. Va anche notato che potrebbe essersi verificato un degrado della catena principale, con il rilascio di una porzione polimerica più grande che ha contribuito a questo aumento, come spiegato da Horikx. Secondo questa teoria, l'aumento della frazione solubile è più evidente e facile quando si verifica la rottura della catena principale, liberando segmenti più grandi con meno rotture, rispetto a SF ottenuto quando si verifica la rottura selettiva del reticolato.

**Soluble fraction and relative soluble fraction (%)**



La stabilità termica dei compositi NR è stata valutata prima e dopo l'estrusione mediante analisi termogravimetrica (TGA) ed i risultati sono riportati nel grafico seguente. E' possibile evidenziare come i tre compositi NR estrusi presentano picchi di temperatura di degradazione leggermente superiori rispetto ai corrispondenti provini non estrusi.



La tabella mostra la perdita di peso ( $W_{\text{perdita}}$ ) e temperature di picco negli intervalli di degradazione dei diversi componenti presenti nei composti NR vulcanizzati prima e dopo l'estrusione. Nell'intervallo di temperatura tra 100 e 300°C si osservano perdite di massa tra il 7 e l'11%, riferite alla decomposizione di additivi e residui a basso peso molecolare come olii, oligomeri e residui del processo di vulcanizzazione e devulcanizzazione. La perdita di massa più bassa in questo intervallo presentata dai composti estrusi potrebbe essere spiegata dalla presenza di EVA, aggiunta sull'estrusione. Un'altra possibilità sarebbe la stabilizzazione causata dall'EVA sul composito, come discusso sopra. Si prevede che i composti estrusi presentino una quantità maggiore di materiali a basso peso molecolare a causa della degradazione intrinseca delle catene polimeriche durante il processo di estrusione. Ancora una volta, questa probabilità non si è verificata a causa della presenza di EVA. La degradazione della NR si verifica nell'intervallo di temperatura da 300 a 450°C, con un picco che si verifica intorno a 385°C. La degradazione di EVA si verifica nell'intervallo di temperatura da 410 a 500°C, con un picco intorno a 475°C. L'intervallo finale di perdita di peso si è verificato durante lo scambio di gas di alimentazione, dall'ossigeno all'azoto, a 550°C causato dall'ossidazione termica del nero di carbone.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

*Tabella Picco di temperatura di perdita di peso e degradazione ottenuto dall'analisi termogravimetrica.*

Campione	Pesi molecolari bassi	Gomma naturale	EVA		Carbone nero		Residuo	
	W perdita (%)	W perdita (%)	T picco (°C)	W perdita (%)	T picco (°C)	W perdita (%)		T picco (°C)
CP1	9.6	57,3	383,9	-	-	30.1	543,6	2.1
CP1E	7.2	51,9	387,0	12.4	473,5	25.5	535,7	2.9
CP2	10.9	58.8	385,1	-	-	27.9	537,2	2.4
CP2E	6.9	53,4	386,9	12.1	479,0	23.8	539,5	2.9
CP3	8.3	61.3	385,2	-	-	27.9	537,1	2.6
CP3E	7.3	53.3	387,1	12,7	478,8	24,0	538,6	2.6

Dall'analisi dei dati l'utilizzo dell'estrusore a doppia vite co-rotante (ICTSE) si evince che l'uso etilenevinilacetato EVA nel processo di devulcanizzazione ha portato a numerosi effetti positivi aiutando la distribuzione dello stress nel materiale e la stabilità termica durante l'intero processo.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

### **2.11 Novità in merito al processo di devulcanizzazione della gomma naturale NR e proprietà della gomma devulcanizzata [11]. New route for devulcanization of natural rubber and properties of devulcanized rubber.**

In questo articolo viene analizzato il processo di devulcanizzazione della gomma naturale NR, utilizzando come agente devulcanizzante il perossido di benzoile, mediante due tecniche diverse. A) processo chimico e B) processo meccanico-chimico. Sono stati investigati anche gli effetti del tempo e della concentrazione dell'agente di devulcanizzazione nelle fasi di processo. Il grado di devulcanizzazione della gomma naturale NR è stato studiato stimando la percentuale di devulcanizzazione raggiunta, la frazione volumetrica dopo il rigonfiamento, la viscosità di Mooney e la densità di crosslink. Il prodotto finale ottenuto DNR (Devulcanized Natural Rubber) attraverso il processo meccanico-chimico è stato miscelato alla gomma vergine in diverse percentuali. Nel processo A la devulcanizzazione avviene in xilene a temperatura costante di circa 80°C utilizzando 2g di perossido di benzoile come agente devulcanizzante. Nel processo B i fogli di gomma vulcanizzati sono devulcanizzati attraverso un mixer con l'aggiunta di diverse quantità di perossido di benzoile ad una temperatura di 80°C; la velocità di rotazione è stata mantenuta costante a circa 60rpm. La gomma naturale devulcanizzata (DNR) ottenuta dal processo mecano-chimico è stata miscelata con diverse proporzioni di gomma naturale vergine in una mescolatrice aperta a due rulli. I campioni sono stati designati rispettivamente come 20DNR/80NR, 40DNR/60NR, 60DNR/40NR e 80DNR/20NR. DNR sta per gomma naturale devulcanizzata; 20, 40, 60 e 80 parti di gomma devulcanizzata sono state mescolate con 80, 60, 40 e 20 parti di gomma naturale vergine. Questi sono stati miscelati nei due laminatoi usando la stessa ricetta di composizione utilizzata in precedenza per la preparazione di fogli di gomma. Successivamente, i campioni sono stati stampati nella pressa a compressione in base al rispettivo tempo di indurimento ottenuto dal reometro. I risultati del processo di devulcanizzazione ottenuti vengono riportati nella tabella seguente.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

Volume fraction, crosslink density and percent devulcanization and free sulfur of the untreated and BPO treated samples

Samples	Volume fraction of rubber ( $V_r$ )	Crosslink density ( $v_c$ ) (mmol/kg RH*)	Devulcanization (%)	Free sulfur (mg)
Original cured rubber	0.193	72.6	–	0.18
BPO treated at 80 °C/2 h	0.183	64.4	10.5	0.20
BPO treated at 80 °C/4 h	0.149	41.0	43.5	0.21
BPO treated at 80 °C/6 h	0.145	38.6	46.8	0.24

\* RH means rubber hydrocarbon

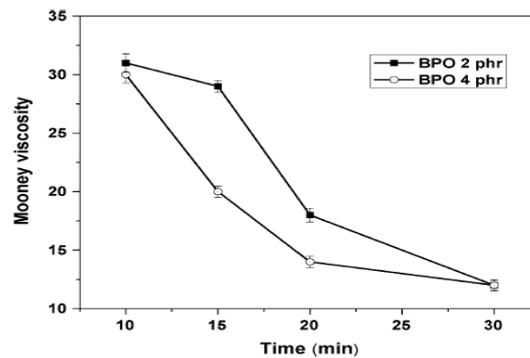
Si è visto che la frazione volumetrica di gomma,  $V_r$  e la densità del reticolato diminuiscono con l'aumentare del tempo di trattamento a causa della rottura dei legami C–S e S–S presenti nella gomma. Pertanto, il tempo di trattamento gioca un ruolo significativo durante la devulcanizzazione chimica dei composti di gomma naturale. Ciò è attribuito alla forte interazione tra radicali benzoilici e legami crociati in gomma. Il valore più elevato della % di devulcanizzazione si ottiene con un tempo di trattamento più lungo. A temperature più elevate, i radicali attaccano selettivamente i legami S–S e C–S a causa della loro forza di legame inferiore rispetto al legame C–C.

Le proprietà meccaniche dipendono dal trattamento con il perossido di benzoile; pertanto, i valori di resistenza a trazione, allungamento a rottura e modulo vengono modificati dal tempo del trattamento.

Mechanical properties of the chemically devulcanized natural rubber

Samples	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Modulus at 200% elongation (MPa)	Modulus at 300% elongation (MPa)
Original sample	15.01	1200	1.10	1.51
BPO treated at 80 °C/2 h	13.72	1151	0.92	1.23
BPO treated at 80 °C/4 h	04.24	618	0.90	1.12
BPO treated at 80 °C/6 h	01.83	370	0.88	0.92

Inoltre, la viscosità della gomma devulcanizzata diminuisce con il passare del tempo di miscelazione e l'aumentare della concentrazione di perossido di benzoile. Il valore più basso viene riscontrato dopo circa 30 minuti di miscelazione.



Nella tabella successiva vengono invece mostrati i valori ottenuti utilizzando un processo meccanico-chimico. Si evince che la resistenza alla trazione e il modulo diminuiscono drasticamente con l'aumentare del tempo. Il decremento è più pronunciato nel caso di campioni BPO caricati con 4phr. Ad esempio, con questo processo si osserva una riduzione massima dell'89,5% della resistenza alla trazione. Durante la lavorazione nel miscelatore, si verifica un certo danno meccanico della gomma a causa del processo di degradazione termo-ossidativa. In presenza di una maggiore quantità di perossido, questo processo è accelerato. Di conseguenza, la resistenza alla trazione diminuisce rapidamente. I risultati sono in linea con i valori di viscosità Mooney.

Mechanical properties, volume fraction, crosslink density and percent devulcanization of the mechano-chemically devulcanized natural rubber

Samples	Time for reclaiming (min)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Modulus at 200% elongation (MPa)	Modulus at 300% elongation (MPa)	Volume fraction of rubber ( $V_r$ )	Crosslink density ( $v_c$ ) (mmol/kg RH)	Devulcanization (%)
Original sample	0	15.0	1200	1.10	1.50	0.193	72.6	–
BPO treated 2 phr	10	11.15	1101	1.04	1.43	0.181	62.8	13.5
	20	07.13	612	0.98	1.38	0.165	51.1	29.6
	30	01.83	340	0.92	1.21	0.147	39.8	45.2
BPO treated 4 phr	10	10.24	980	1.02	1.36	0.178	60.5	16.7
	20	06.65	540	0.92	1.25	0.158	46.5	35.9
	30	01.58	310	0.85	1.13	0.143	37.5	48.3

Il tempo del trattamento e la concentrazione dell'agente di devulcanizzazione svolgono un ruolo significativo nel processo. Paragonando i risultati ottenuti attraverso le due tecniche distinte, risulta possibile concludere che il processo meccanico-chimico appare più efficiente.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

## **2.12 La devulcanizzazione della gomma proveniente dagli pneumatici di scarto attraverso le microonde [12]. Devulcanization of waste tire rubber by microwaves.**

Lo smaltimento dei rifiuti solidi urbani è un problema enorme, in particolar modo in questo articolo l'attenzione viene focalizzata sul caso delle gomme vulcanizzate come gli pneumatici. Le preoccupazioni ambientali, l'aumento dei costi dei terreni, i rischi di incendi, la proliferazione di zanzare e di altri vettori portatori di malattie hanno portato all'abbandono della discarica come destinazione finale di questa tipologia di rifiuti. Il processo di devulcanizzazione si è dimostrato una valida soluzione in quanto non solo rompe i legami di zolfo, ma crea anche altri nuovi legami modificando la struttura del materiale nel suo insieme. Questo studio, al fine di comprendere le modifiche strutturali delle gomme da pneumatico GTR (Ground Tyre Rubber), hanno sottoposto vari provini all'esposizione di microonde. La devulcanizzazione di gomme usate, come metodo di recupero, è una tecnica in cui viene fornita energia al materiale per distruggere, totalmente o parzialmente, la rete di legami tridimensionale formata durante la vulcanizzazione. L'utilizzo delle microonde permette di ottenere un riscaldamento volumetrico più uniforme rispetto a quello ottenuto con i metodi tradizionali che dipendono dalla conduzione e/o convezione; inoltre, non utilizza prodotti chimici durante il processo. E' una tipologia di devulcanizzazione termica o degradazione controllata che consente di fornire una quantità elevata di energia al materiale in breve tempo; tuttavia i parametri coinvolti devono essere monitorati di continuo per evitare il degrado del materiale. Per effettuare i test di laboratorio è stato utilizzato un forno a microonde ad una potenza di 820W. Circa 65g di campione di GTR sono stati immersi in un bicchiere di vetro da 250ml e agitati ad una velocità di 100rpm. I campioni sono stati poi denominati GTRx, dove x rappresenta il tempo di esposizione alle microonde in minuti. Le modifiche chimiche del GTR dopo i diversi periodi di esposizione alle microonde sono state analizzate mediante estrazione con solvente (toluene) e rigonfiamento. Indipendentemente dal fatto che una fase sia preferibilmente



devulcanizzata, maggiore è il tempo di trattamento, maggiore è la quantità di energia assorbita dall'elastomero a causa del nerofumo. Poiché la devulcanizzazione a microonde sfrutta il riscaldamento volumetrico, maggiore è la quantità di energia assorbita lungo il trattamento a causa della presenza di nerofumo, maggiore è la trasformazione di questa energia in calore e maggiore è anche il grado di devulcanizzazione, poiché il fattore determinante per il grado di devulcanizzazione è la temperatura finale raggiunta dal campione. Le frazioni di frazioni sol (solubile) e gel (insolubile) di ciascun provino GTRx sono state così calcolate:

$$\text{Extract (\%)} = \frac{(\text{Weight lost during extraction})}{(\text{Weight of original specimen})} = \frac{(W_3 - W_4)}{(W_2 - W_1)}$$

where:

- W<sub>1</sub> = weight of the pouch (sealed on three sides, one side open),
- W<sub>2</sub> = weight of the specimen and the pouch (sealed on three sides, one side open),
- W<sub>3</sub> = weight of the specimen and the cage, after being stapled shut,
- W<sub>4</sub> = weight of the specimen and the cage after extraction and drying.

$$\text{Gel content} = 100 - \text{Percent extract}$$

Maggiore è la frazione sol, più efficiente è il processo di devulcanizzazione. I valori della frazione di gel e della densità di reticolazione dei campioni diminuiscono all'aumentare del tempo di esposizione del GTR alle microonde, confermando che il GTR è stato devulcanizzato dall'azione delle microonde. Il valore della frazione di gel di GTR1 era leggermente maggiore di quello di GTR0, a causa di errori sperimentali o forse come un reale aumento del grado di vulcanizzazione.

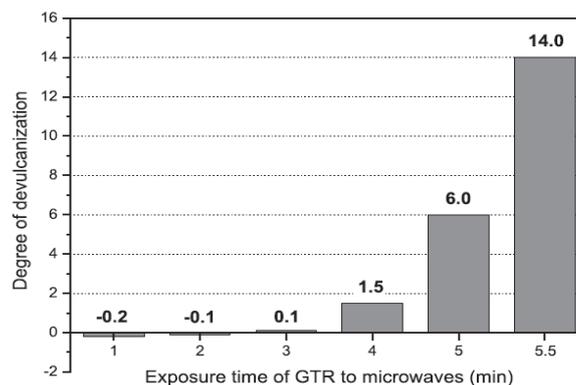
Gel contents and cross-linking densities of the GTR samples devulcanized by microwaves.

Sample	Gel content (%)	Cross-linking density ( $V_e \times 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3}$ )
GTR0	87.8	12.44
GTR1	88.0	NA
GTR2	87.9	12.65
GTR3	87.7	6.07
GTR4	86.3	5.52
GTR5	81.8	7.07
GTR5.5	73.8	6.07

NA: The cross-linking density of GTR1 was unavailable because it broke during the swelling in toluene.



La figura seguente mostra il grado di devulcanizzazione del GTR in funzione del tempo di esposizione del campione alle microonde. La tendenza generale è che il grado di devulcanizzazione diventa significativo solo quando il tempo di esposizione alle microonde ha superato i 3 minuti. GTR1 e GTR2 hanno mostrato valori negativi per il grado di devulcanizzazione, vale a dire, il grado di formazione di nuovi legami sembra essere superiore al grado di rottura dei reticoli durante il tempo di esposizione alle microonde. Tuttavia, come discusso in precedenza, tali valori potrebbero anche essere all'interno di errori sperimentali.



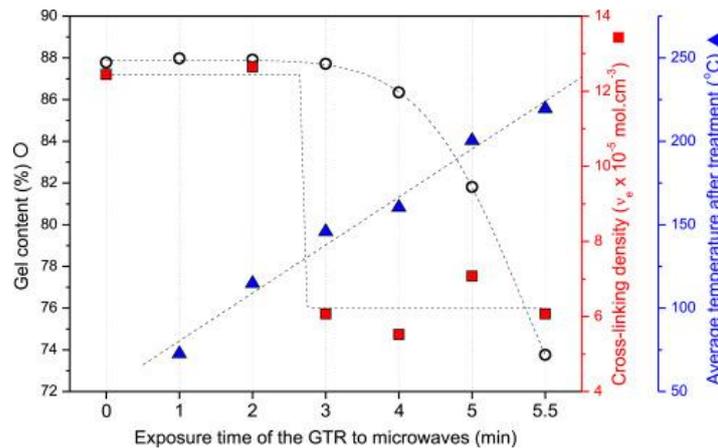
Degree of devulcanization of the GTR as a function of its exposure time to the microwaves.

Il grafico seguente mostra il contenuto di gel, la densità di reticolazione e la temperatura media del GTR in funzione del tempo di esposizione alle microonde. La tendenza generale è che maggiore è il tempo di esposizione del campione alle microonde, maggiore è la temperatura media finale e minore è la frazione di gel, a conferma del verificarsi della devulcanizzazione. In altre parole, più lungo è il tempo del trattamento a microonde, maggiore è il grado di devulcanizzazione a causa della maggiore quantità di energia assorbita dal GTR. Come accennato in precedenza, la temperatura finale raggiunta dal campione è il fattore principale responsabile del grado di devulcanizzazione che dipendeva, in questo caso, dal tempo di esposizione del campione alle microonde.



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

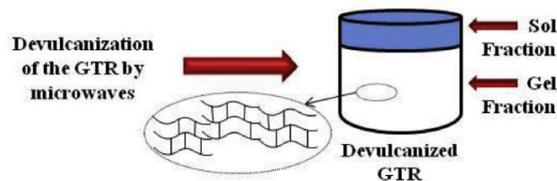


GTR0

GTR5

GTR5.5

Photos of GTR0, GTR5 and GTR5.5 after remixing in the two roll mill.



La differenza tra GTR5 e GTR5.5 è probabilmente dovuta a una quantità relativa maggiore di nerofumo e alla minore quantità di olio di processo in GTR5.5.

Dall'analisi dei risultati ottenuti si evidenzia che il contenuto di nerofumo permette un miglioramento del processo di devulcanizzazione da parte delle microonde anche se il ruolo fondamentale viene svolto dal tempo di esposizione alle microonde.



### 2.13 Devulcanizzazione con microonde della gomma proveniente dagli pneumatici [13]. Microwave devulcanization of ground tire rubber (GTR).

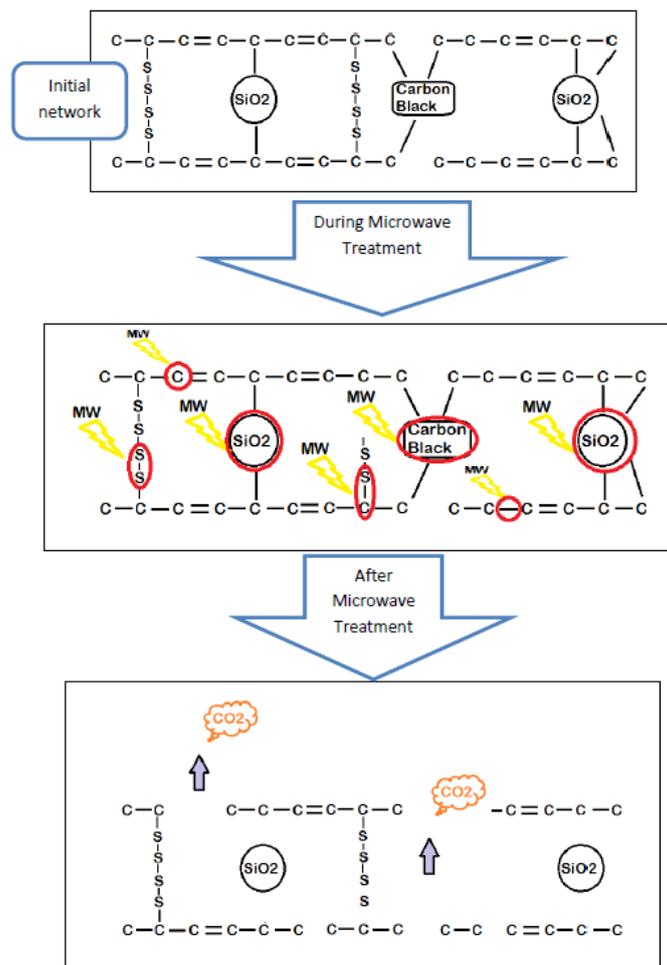
A differenza di altri materiali la composizione e la struttura chimica degli pneumatici ne ostacolano il processo di recupero. Gli pneumatici sono prodotti dalla vulcanizzazione della gomma naturale con lo zolfo o della gomma sintetica con l'aggiunta di altri additivi per poi essere polimerizzati ad alta temperatura. Il risultato è la formazione di legami incrociati con ponti di zolfo che collegano gli atomi di carbonio presenti nella struttura interna della gomma. Il processo di vulcanizzazione aumenta le proprietà meccaniche della gomma e la formazione di ponti di zolfo è irreversibile. Comunemente gli pneumatici presentano la seguente composizione:

Component	Car Tyre (%)	Truck Tyre (%)	Off-the-road Tyre (%)
Rubber/ Elastomers	47	45	47
Carbon Black	21,5	22	22
Metal	16,5	25	12
Textile	5,5	--	10
Zinc Oxide	1	2	2
Sulfur	1	1	1
Additives	7,5	5	6
<b>Total of Carbon-based materials</b>	<b>74</b>	<b>67</b>	<b>76</b>

Gli elastomeri utilizzati sono solitamente un mix di gomma naturale e sintetica e le proporzioni differiscono da una tipologia all'altra. La gomma naturale ha il nome chimico di cis-1,4-polyisoprene e usata in proporzione maggiore rispetto alla gomma sintetica negli pneumatici per autocarri e fuoristrada. Ciò è dovuto al fatto che la gomma naturale sviluppa meno calore quando è flessa e ha una maggiore resistenza allo strappo ad una temperatura elevata. La gomma sintetica utilizzata è un copolimero di gomma stirene-butadiene (SBR), ha una maggiore proporzione negli pneumatici per auto principalmente perché è più economica e presenta una buona resistenza all'abrasione rispetto alla gomma naturale. Il carbon black viene utilizzato come filler e per dare il colore nero allo pneumatico. Nella miscela sono presenti poi altri additivi



come gli antiossidanti che impediscono l'ossidazione ed acceleranti che reagiscono con l'ossido di zinco per migliorare le condizioni del processo di reticolazione. La microonda è una radiazione elettromagnetica (campo elettrico e magnetico perpendicolari tra loro) che possiede una frequenza tra 300MHz e 300GHz corrispondente a lunghezze d'onda comprese tra 1mm e 1m. Nel processo di devulcanizzazione con microonde si prevede che i legami C-S (260Kj/mol) e S-S (225Kj/mol) vengano rotti conseguentemente all'applicazione delle specifiche frequenze.





UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

Questo studio analizza i risultati ottenuti con n.3 tipologie di provini:

- il primo è il GTR standard proveniente da camion (A1) e da autovettura (A2);
- il secondo è il GTR meccanicamente riattivato proveniente da camion (B1) e da autovettura (B2);
- il terzo è un GTR precedentemente devulcanizzato meccanicamente e chimicamente (C1).

Type of GTR	Figure
A1-Truck Standard GTR	
A2-Car Standard GTR	
B1-Truck Mechanically Reactivated GTR	



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448

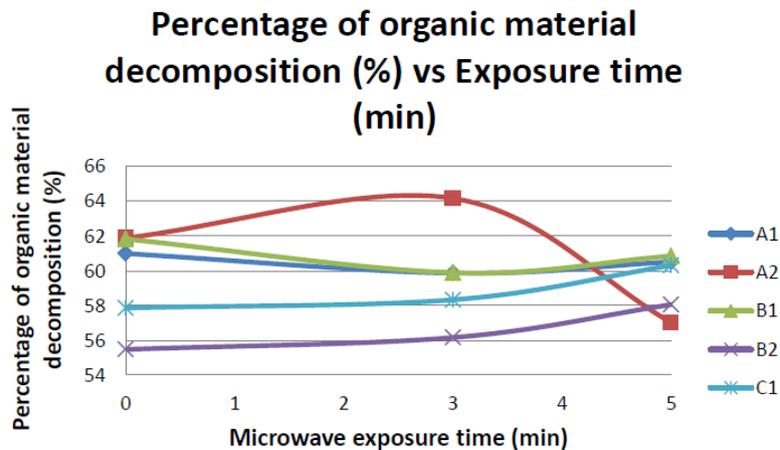


**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250



Sono state utilizzate varie tecniche di analisi per caratterizzare i materiali devulcanizzati prodotti a 0 minuti, 3 minuti e 5 minuti di esposizione alle microonde. Dagli spettri FTIR, il risultato più importante si riscontra con i devulcanizzati di GTR riattivati meccanicamente (B1).



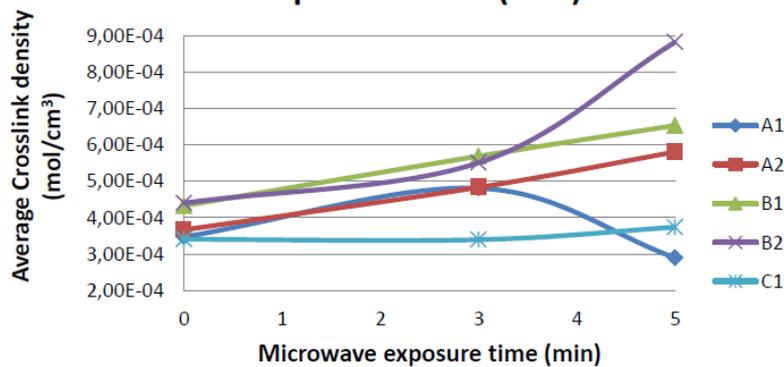


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E INDUSTRIALE**  
Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448

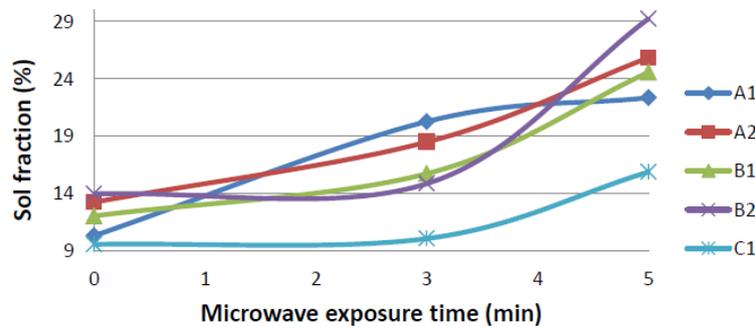


**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI BRESCIA**  
Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

### Average Crosslink density (mol/cm<sup>3</sup>) vs Exposure time (min)



### Sol fraction (%) vs Exposure time (min)



Dall'analisi dei grafici sopra riportati appare evidente che il processo di devulcanizzazione con microonde non fornisce risultati costanti ed omogenei per ogni tipologia di GTR; un aspetto rilevante che emerge da questo studio è che il trattamento a microonde aumenta la decomposizione dei componenti organici alterando le microstrutture del GTR. Questa affermazione è supportata dai risultati di FTIR e TGA.



## 2.14 Acido tiosalicilico utilizzato come agente devulcanizzante nel processo meccanico-chimico [14]. Thiosalicylic acid as a devulcanizing agent for mechano-chemical devulcanization.

Questo studio analizza il processo di devulcanizzazione meccanico-chimica utilizzando l'acido tiosalicilico come agente devulcanizzante per la gomma naturale vulcanizzata (NV) in sostituzione del difenildisolfuro. La condizione ottimale per la devulcanizzazione di NR vulcanizates (NVs) è risultata essere la macinazione della NV e la successiva miscelazione con un agente di devulcanizzazione selezionato a 140°C per 30 minuti. Il grado di devulcanizzazione è stato indicato usando le frazioni sol-gel della gomma devulcanizzata (DVR). La gomma rivulcanizzata è stata realizzata partendo da gomma vergine naturale (NR) contenente gomma devulcanizzata (DVR) a diverse concentrazioni.

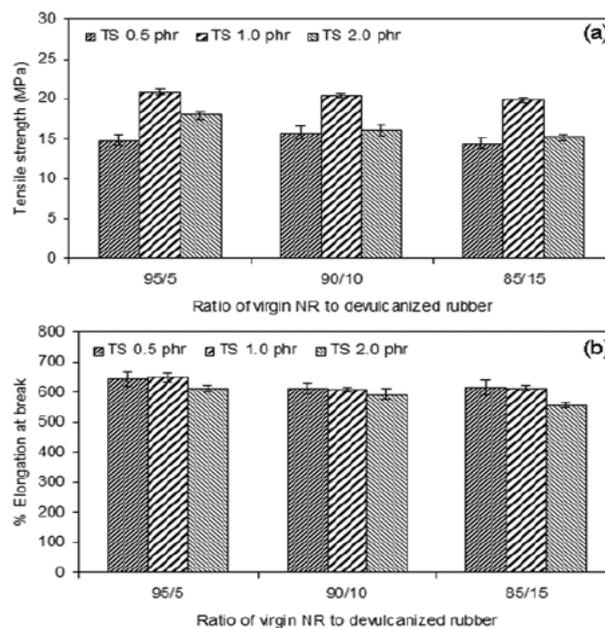
**Formulations and properties of NR vulcanizate (NV) and devulcanized rubber (DVR), derived from either thiosalicylic acid (DVRD1-6) or diphenyl disulfide (DVRD7)**

Sample code	NV	DVRD1	DVRD2	DVRD3	DVRD4	DVRD5	DVRD6	DVRD7
NR vulcanizate (phr <sup>a</sup> )	100	100	100	100	100	100	100	100
Thiosalicylic acid (phr)	-	1	1	1	1	0.5	2	-
Diphenyl disulfide (phr)	-	-	-	-	-	-	-	1
Process oil (phr)	-	8	8	8	8	8	8	8
Pretreatment time (h)	-	0	24	48	72	48	48	48
Devulcanizing temperature <sup>b</sup> (°C)	-	140	140	140	140	140	140	140
Sol fraction (%) <sup>c</sup>	1	26	29	33	33	29	35	33
Gel fraction (%)	99	74	71	67	67	71	65	67
Crosslink density × 10 <sup>4</sup> (mol/cm <sup>3</sup> )	1.47	0.54	0.47	0.39	0.39	0.50	0.37	0.41

La tabella sopra riportata mostra le proprietà della NV non trattata e del DVR ottenuto dalla devulcanizzazione mecano-chimica mediante acido tiosalicilico (DVRD1-DVRD6) o difenildisolfuro (DVRD7) come agente devulcanizzante. La temperatura di devulcanizzazione è rimasta costante a 140°C, così come sono costanti le quantità di acido tiosalicilico (1phr) e di olio (8phr). La temperatura è stata mantenuta al di sotto dei 150°C per evitare la reazione di rivulcanizzazione di NV e DVR durante il processo di devulcanizzazione. Le proprietà meccaniche (resistenza a trazione e % di allungamento a rottura) della gomma rivulcanizzata ottenuta mescolando la gomma



naturale vergine NR con la gomma devulcanizzata DVR a tre diverse concentrazioni (DVRD3, DVRD5 e DVRD6) sono mostrate nei grafici seguenti.



The (a) tensile strength and (b) percentage of elongation at break of the revulcanized rubber under different amounts (0.5, 1.0 and 2.0 phr) of thiosalicyclic acid (TS) as the devulcanizing agent. Virgin NR (95, 90, 85 phr) was mixed with the devulcanized rubber (5, 10, and 15 phr) by two-roll mill, and then vulcanized again with the addition of active zinc oxide (5 phr), stearic acid (2 phr), CBS (1 phr) and sulfur (3 phr) at 150 °C up to the optimum cure time.

I dati evidenziano che i valori più alti di resistenza a trazione di gomma rivulcanizzata risultano ottenuti dalla miscelazione di DVRD3 con NR. Al contrario, con concentrazioni di 2phr di acido tiosalicilico (DVRD6) si è ricavato il valore più basso di resistenza in tutti e tre i campioni DVRD6/NR. Quasi tutti i campioni hanno mostrato un miglioramento dell'allungamento a rottura. Ad un contenuto DVRD3 di 5-15phr, la resistenza alla trazione è diminuita del 5-10%, mentre l'allungamento a rottura è stato migliorato del 5-10%. Quindi, la condizione ritenuta ottimale per il processo di devulcanizzazione mecanochimica di NV in questo studio è stata ottenuta con 1phr di



acido tiosalicilico a 140°C per 48 ore. Comparando i risultati con i corrispettivi ottenuti testando il difenildisolfuro come agente devulcanizzante è possibile notare che non si evidenziano particolari differenze sui campioni finali.

Nella tabella seguente sono state elencate le proprietà meccaniche dopo la rivulcanizzazione di tre campioni: gomma naturale NR, DVRD3 e DVRD7 con determinate caratteristiche come stress al 100% e al 200% ( $M_{100}$  e  $M_{200}$ ).

**Cure characteristic and mechanical properties of revulcanized DVR/virgin natural rubber (NR) composite rubber**

Sample code	NV	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10
Virgin NR (phr)	100	95	90	85	80	60	40	20	95	90	85
DVRD3 (see table 1) (phr)	-	5	10	15	20	40	60	80	-	-	-
DVRD7 (see table 1) (phr)	-	-	-	-	-	-	-	-	5	10	15
Scorch time (min)	6.0	3.3	2.4	2.0	2.0	1.3	1.1	1.1	3.4	2.4	2.0
Optimum cure time (min)	10.2	7.2	6.1	5.3	5.2	4.6	5.0	5.1	7.2	6.1	5.4
Max torque (dNm)	8.61	8.86	8.80	8.74	8.50	8.47	8.32	7.69	8.23	8.09	7.85
$M_{100}^a$ (MPa)	1.1±0.05	0.9±0.02	1.0±0.02	1.0±0.03	1.3±0.02	1.3±0.02	1.5±0.04	1.7±0.06	1.0±0.02	1.1±0.02	1.1±0.03
$M_{200}^a$ (MPa)	2.0±0.04	1.5±0.02	1.7±0.05	1.8±0.06	2.3±0.07	2.6±0.04	2.9±0.04	-	1.7±0.03	1.9±0.03	2.0±0.07
$T_B^b$ (MPa)	22.5±0.63	20.9±0.36	20.4±0.49	19.8±0.33	14.6±0.7	6.7±1.34	3.3±0.48	2.7±0.33	19.9±0.38	20.2±0.08	19.0±0.17
$E_B^c$ (%)	577±15	651±16	607±7	613±11	486±5	343±27	215±25	159±17	610±5	562±4	582±19
Crosslink density×10 <sup>4</sup> (mol/cm <sup>3</sup> )	1.47	1.93	2.00	2.13	2.20	2.80	3.52	4.02	1.88	1.88	1.98

Other components common to all formulations were: active zinc oxide (5 phr), stearic acid (2 phr), sulfur (3 phr) and *N*-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide (CBS; 1 phr)

<sup>a</sup> $M_{100}$  and  $M_{200}$  mean the stress at 100% and 200% elongation, respectively

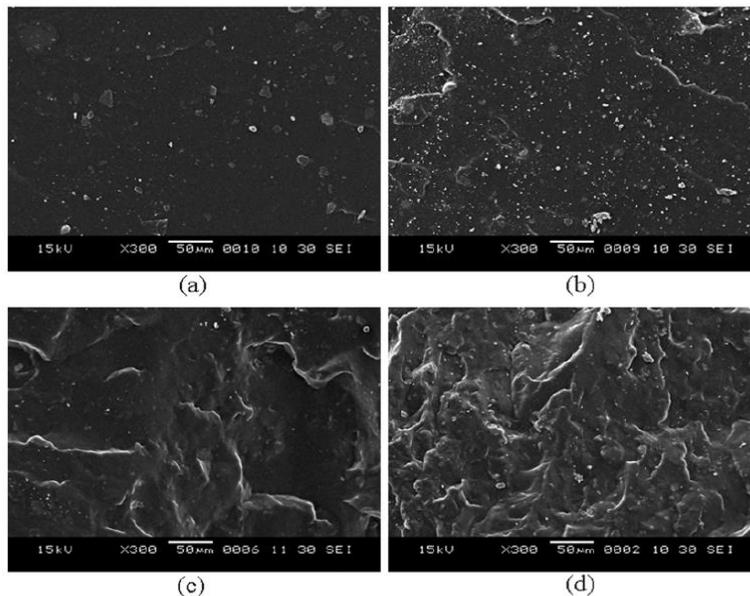
<sup>b</sup>Tensile strength

<sup>c</sup>Elongation at break

Le proprietà meccaniche della gomma ottenuta dalla rivulcanizzazione mediante difenildisolfuro (R8-R10) hanno mostrato una tendenza simile rispetto a quella evidenziata dai campioni ricavati dall'acido tiosalicilici (R1-R3). Il potenziale vantaggio dell'impiego dell'acido tiosalicilico come agente devulcanizzazione è che strutturalmente combina i gruppi funzionali tiolici e carbossilici rispettivamente con tiofenolo e acido benzoico. Il tiofenolo viene solitamente usato come agente devulcanizzante per rompere i legami di zolfo, mentre l'acido benzoico è noto come ritardante per prevenire un rapido indurimento nei processi di vulcanizzazione. Pertanto, l'acido tiosalicilico dovrebbe procurare un doppio vantaggio se utilizzato come agente devulcanizzante. La morfologia della gomma rivulcanizzata è stata



analizzata attraverso le immagini ottenute al microscopio elettronico a scansione SEM dopo aver preventivamente rivestito i campioni con oro.



Representative SEM photographs of the (a) NR vulcanizate (NV), (b) R1 (DVRD3/NR=5/95), (c) R3 (DVRD3/NR=15/85) and (d) R5 (DVRD3/NR=40/60).

Come potenziale applicazione di questo metodo è stata valutata la devulcanizzazione di pneumatici vulcanizzati da autocarro. Nella tabella seguente verrà indicata la formulazione di una gomma devulcanizzata da autocarro.

**Formulation of devulcanized truck tire rubber**

Sample code	A	B	C
Truck tire rubber (phr)	100	100	100
Thiosalicyclic acid (phr)	-	1	-
Diphenyl disulfide (phr)	-	-	1
Process oil (phr)	-	8	8
Pretreatment time (h)	-	48	48
Devulcanization temperature <sup>a</sup> (°C)	-	140	140
Sol fraction (%) <sup>b</sup>	9	30	29
Gel fraction (%)	91	70	71
Crosslink density $\times 10^4$ (mol/cm <sup>3</sup> )	1.33	0.53	0.54

<sup>a</sup>at room temperature

<sup>b</sup>for 30 min



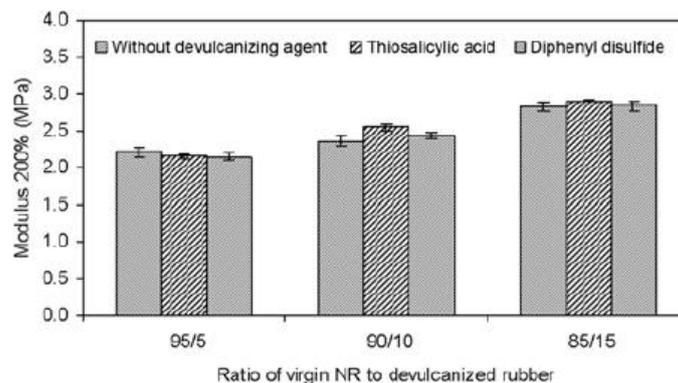
Dagli studi effettuati si evidenzia che risulta possibile utilizzare l'acido tiosalicilico come agente devulcanizzante ossia per rompere i legami tridimensionali della gomma vulcanizzata proveniente dagli autocarri. Pertanto, sono stati preparati mescolando la gomma naturale NR vergine con il DVR ottenuto dallo pneumatico del camion, secondo le formulazioni mostrate in tabella seguente.

**Formulation of revulcanized truck tire rubber**

Sample code	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
Virgin NR (phr)	95	90	85	95	90	85	95	90	85
A (truck tire rubber) (phr)	5	10	15	-	-	-	-	-	-
B (DVR-thiosalicilic acid) (phr)	-	-	-	5	10	15	-	-	-
C (DVR-diphenyl disulfide) (phr)	-	-	-	-	-	-	5	10	15
Crosslink density $\times 10^4$ (mol/cm <sup>3</sup> )	1.91	1.97	2.09	2.02	2.14	2.19	2.00	2.11	2.18

Other components common to all formulations were: active zinc oxide (5 phr), stearic acid (2 phr), sulfur (3 phr) and *N*-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide (CBS; 1 phr); whilst all samples were cured at 150 °C for 15 minutes

Il valore di  $M_{200}$  ricavato da un composto di gomma rivulcanizzata contenente: nessun contenuto in gomma da autocarro (A), con DVR ottenuto con acido tiosalicilico (B) o acido difenildisolfuro viene specificato nella figura seguente.

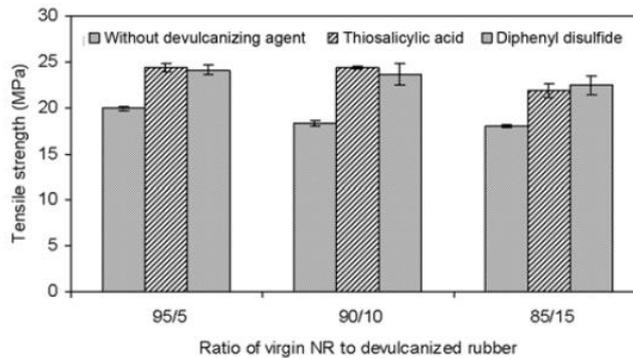


**The modulus 200% of revulcanized truck tire rubbers as a function of the different types of devulcanizing agent.**

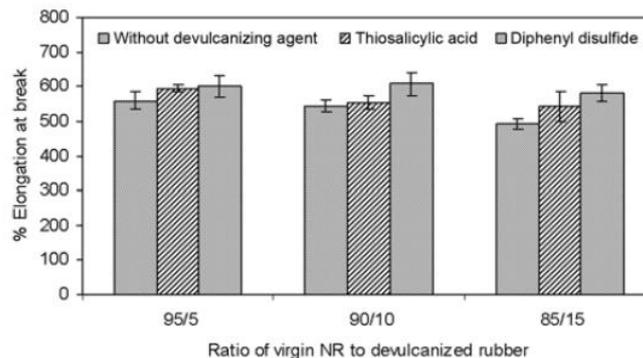


**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250



**The tensile strength of revulcanized truck tire rubbers as a function of the different types of devulcanizing agent.**



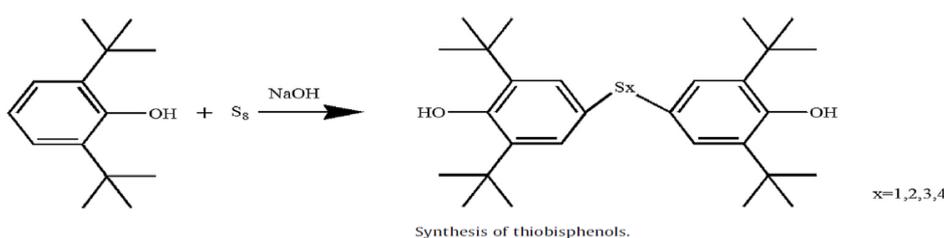
**The percentage of elongation at break of revulcanized truck tire rubbers as a function of the different types of devulcanizing agent.**

Dall'analisi dei risultati ottenuti si evince che l'utilizzo dell'acido tiosalicilico come agente devulcanizzante porta ad un miglioramento dell'allungamento a rottura del 5-10% nei provini rivulcanizzati contenenti una percentuale di DVR del 5-15%.



## 2.15 Il processo di devulcanizzazione della polvere di scarto della gomma utilizzando tiobisfenolo come nuovo agente di recupero [15]. Devulcanization of waste rubber powder using thiobisphenols as novel reclaiming agent.

In questo studio i tiobisfenoli sono stati sintetizzati ed usati come nuovi agenti di recupero nel processo di devulcanizzazione chimico-termomeccanico della polvere di gomma di scarto (WRP, Waste Rubber Powder). Il processo di devulcanizzazione è stato eseguito in un miscelatore interno a 180 e 200°C utilizzando diversi contenuti di tiobisfenolo. Il grado di devulcanizzazione è stato stimato misurando il contenuto di sol, la densità di reticolazione e la viscosità Mooney della gomma rigenerata (RR, Reclaimed Rubber). Le condizioni sono state valutate rispetto alla processabilità e alle proprietà meccaniche della gomma rigenerata rivulcanizzata (REVR, Revulcanized Reclaimed Rubber). Dai dati ottenuti attraverso l'analisi al microscopio elettronico (SEM) indicano un miglioramento della coerenza del REVR in corrispondenza di un aumento del grado di devulcanizzazione. Il processo di sintesi del tiobisfenolo viene schematizzato nella figura seguente:



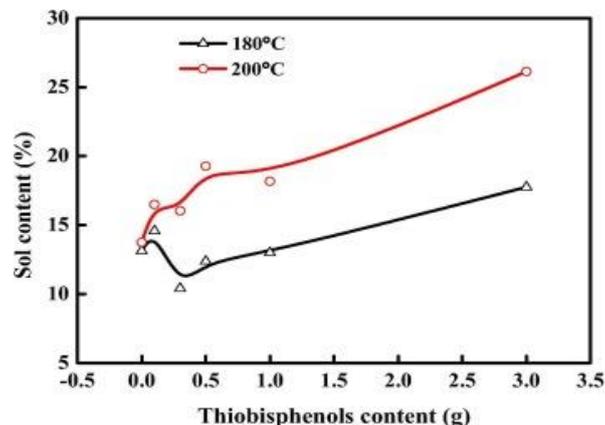
L'esperimento consiste nel prendere 100g di WRP, 10g di olio aromatico e miscelare il tutto con diverse concentrazioni di tiobisfenoli (0g, 0.1g, 0.3g, 0.5g, 1g, 3g) a temperatura ambiente. Il processo di devulcanizzazione è stato svolto da un mixer con velocità di 45rpm a 180 e 200°C per 10 minuti. Il prodotto ottenuto è stato poi posto in uno stampo e pressato per 24h ad una temperatura di 145°C e pressione di 15MPa per effettuare la rivulcanizzazione.



Density of the devulcanized rubber.

Thiobisphenols content (g)	0	0.1	0.3	0.5	1	3
180 °C (g·cm <sup>-3</sup> )	1.089	1.102	1.081	1.113	1.111	1.152
200 °C (g·cm <sup>-3</sup> )	1.138	1.076	1.129	1.120	1.078	1.104

Per poter meglio descrivere la variazione del contenuto di sol di RR con concentrazioni crescenti dell'agente di recupero (tiobisfenoli) alle due temperature si allega la figura seguente: si evidenzia che in tutti i casi il contenuto di sol è aumentato con l'aumentare della quantità di agente di recupero. Ciò, a sua volta, ha rivelato una forte dipendenza della frazione sol dal recupero del contenuto dell'agente. Durante la devulcanizzazione, WRP subisce un tremendo taglio meccanico in un ambiente ad alta temperatura, per provocare la rottura casuale della catena polimerica. Inoltre, i tiobisfenoli si irrompono anche nei radicali in funzione della temperatura e del taglio meccanico. Questi radicali si combinano con i radicali della catena polimerica rotti e quindi impediscono la ricombinazione dei radicali polimerici, il che spiega l'aumento del contenuto di sol con l' aumento del contenuto e della temperatura dei tiobisfenoli.

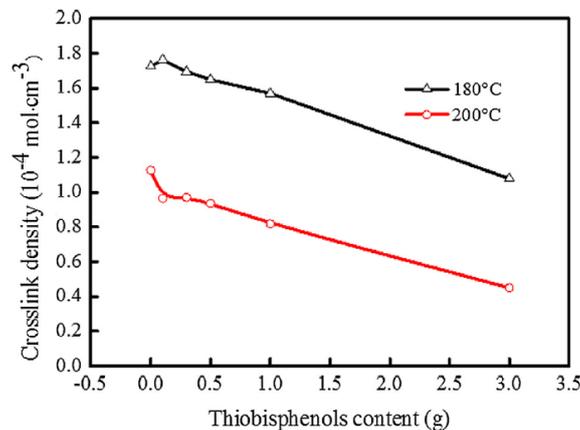


Il più alto contenuto di sol è stato raggiunto ad una temperatura di 200°C con 3g di tiobisfenoli. Il peso molecolare dell'agente rigenerante ha un valore inferiore e può permeare facilmente nelle polveri di gomma durante il processo di miscelazione. L'attività dell'agente di recupero è superiore alla catena polimerica principale. La probabilità di collisione tra l'agente di recupero e i radicali polimerici



aumenta, specialmente quando il contenuto dell'agente di recupero è stato aumentato. Quando le catene polimeriche si staccano dalla rete, viene liberata e può dissolversi nel solvente per migliorare ulteriormente il contenuto di sol.

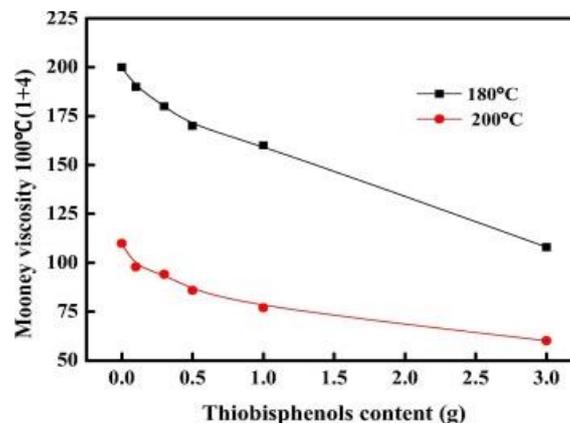
La figura seguente mostra la densità del reticolato di RR a varie temperature, in funzione del contenuto dell'agente di recupero. È stato visto che la densità del reticolato del campione è diminuita con l'aumento del contenuto e della temperatura dell'agente di recupero. Ciò si è verificato a causa della rottura dei collegamenti incrociati e delle catene polimeriche. Pertanto, la densità di reticolazione più bassa è stata osservata a una temperatura più elevata e con un agente di recupero più elevato. Il peso molecolare tra i legami del reticolato è inversamente correlato alla densità del reticolato e quindi il peso molecolare tra i legami crociati aumenta con l'aumentare del contenuto di agente di recupero. Il motivo della diminuzione della densità del reticolato può essere spiegato con l'aiuto del meccanismo coinvolto nel corso della devulcanizzazione.



Quando è stata effettuata la devulcanizzazione del WRP in presenza di tiobisfenoli, le alte temperature e le forze di taglio meccaniche dei rotori rompono entrambe le catene polimeriche e legano i legami crociati contemporaneamente alla rottura dei tiobisfenoli per formare radicali. Quando viene applicata una quantità inferiore di contenuto di



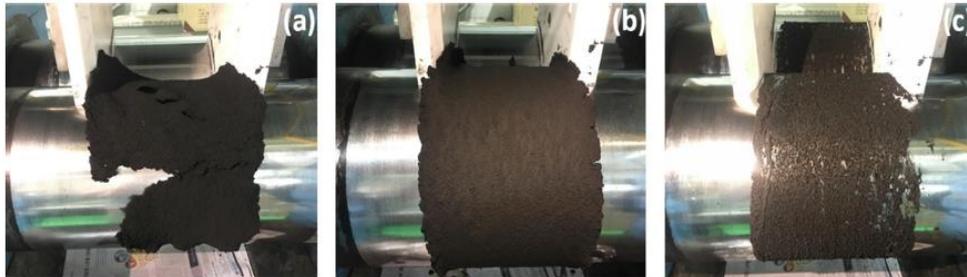
tiobisfenoli, diminuisce la concentrazione di radicali tiobisfenoli, diminuisce la possibilità di combinare con radicali polimerici rotti. Di conseguenza, i radicali polimerici residui non coperti possono accoppiarsi, portando all'estensione della catena (aumento del peso molecolare) durante la parte finale della devulcanizzazione. Pertanto, i RR hanno un'alta densità di reticolazione. Studiando la viscosità Mooney di RR è possibile evidenziare che diminuisce con l'aumentare del contenuto di agente di recupero. Inoltre, la viscosità Mooney di RR osservata per la devulcanizzazione a 200°C è inferiore a quella a 180°C. Dando una maggiore energia durante il processo di devulcanizzazione, l'estensione della scissione del legame chimico (legami crociati e catene polimeriche) è aumentata e ha generato più parte sol. La viscosità di Mooney è strettamente correlata alla processabilità di RR. La lavorabilità della gomma è importante rispetto alle sue applicazioni.



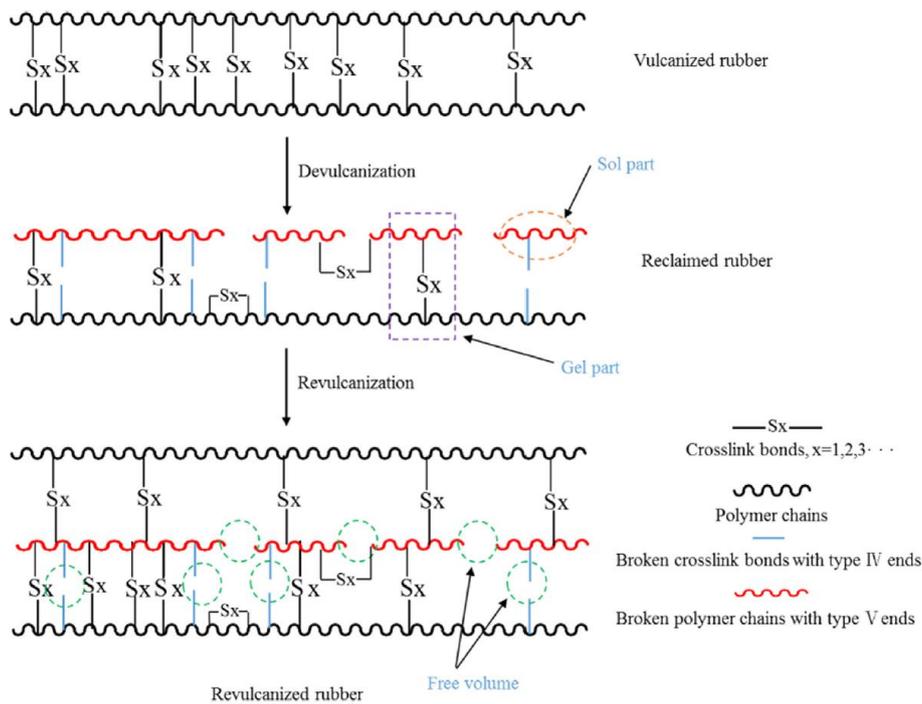
La viscosità Mooney è utilizzata per prevedere il contenuto ottimale di tiobisfenoli in questo studio. L'elevata viscosità Mooney limita la formazione della gomma nella forma desiderata, mentre la bassa viscosità Mooney riflette il comportamento di adesione sul rotolo e diventa quindi difficile da elaborare. Poiché la temperatura è direttamente correlata alla viscosità del materiale, la temperatura di 180°C e 200°C è stata selezionata per la devulcanizzazione di WRP. La figura seguente presenta diverse fasi di lavorazione di RR, (a) gomma rigida è stata trovata difficile aderire al rullo, (b)



gomma con moderata viscosità Mooney e trovata facile da lavorare, (c) gomma adesiva che aderisce facilmente ai rulli e ha anche trovato difficile da lavorare.

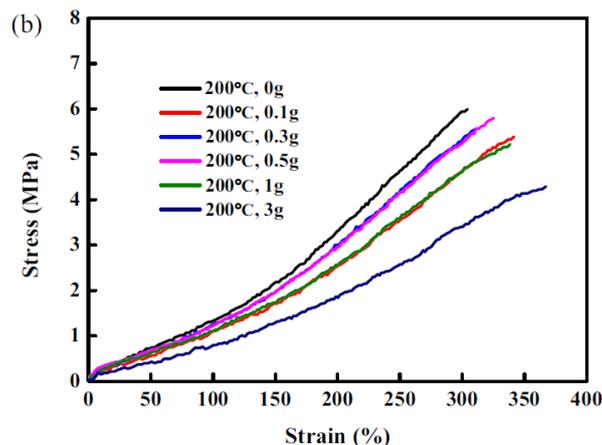
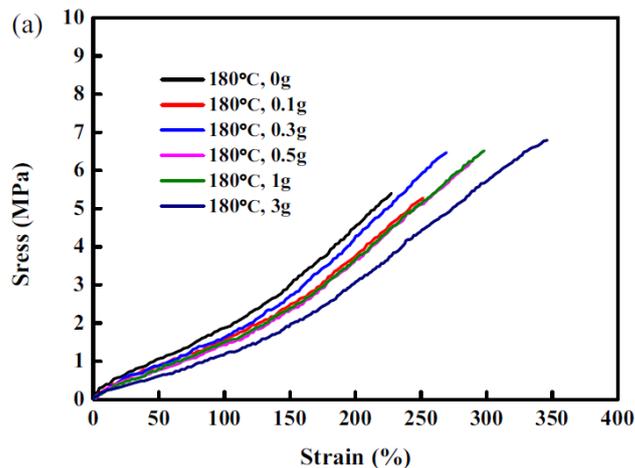


Different processing stages during reclamation of rubber, (a) stiff rubber hard to adhere to the roll, (b) moderate Mooney viscosity and easy to process, (c) sticky rubber easily adhere to tow rolls and also hard to process.



Revulcanization of reclaimed rubber.

Analizzando i risultati schematizzati nei grafici seguenti appare evidente che la resistenza a trazione e l'allungamento a rottura dei provini di REVR aumentano all'aumentare del contenuto dell'agente di recupero in oggetto.



I risultati di questo lavoro hanno suggerito che una maggiore temperatura e concentrazione dell'agente rigenerante ridurranno la densità del reticolato e la viscosità Mooney della gomma rigenerata e aumenteranno il contenuto di sol di gomma rigenerata. Ma l'eccessivo grado di devulcanizzazione causerà il decremento delle proprietà di gomma rigenerata. Considerando la lavorabilità e le proprietà della gomma rigenerata, la condizione ottimale è 0,5g di tiobisfenoli e 200°C di temperatura di devulcanizzazione.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

## **2.16 Influenza delle condizioni di devulcanizzazione della gomma da pneumatico sulle proprietà del suo termoplastico vulcanizzato con copoliestere [16]. Influence of ground tire rubber devulcanization conditions on properties of its thermoplastic vulcanizate blends with copolyester.**

La gomma devulcanizzata (DR, Devulcanized Rubber) è stata ricavata da pneumatici per autocarri attraverso un processo di devulcanizzazione termochimica. Sono stati studiati gli effetti del tempo e della temperatura di reazione devulcanizzante e la DR conteneva una frazione di sol maggiore ma aveva una densità di reticolazione inferiore rispetto alla gomma non devulcanizzata (UDR). Inoltre, la frazione solubile (frazione sol) è aumentata con il tempo e la temperatura di devulcanizzazione. L'alternativa più efficiente è stata considerata la devulcanizzazione per 4 minuti a 180°C. Quindi, sono stati preparati vulcanizzati termoplastici (TPV) da miscele di copoliestere (COPE) con due tipi alternativi di gomma riciclata (cioè DR e UDR) e sono state studiate le loro proprietà meccaniche, morfologiche, reologiche, termiche. È stato scoperto che le miscele DR/COPE polimerizzate dinamicamente presentavano una resistenza meccanica e termica superiore rispetto alle miscele UDR/COPE polimerizzate dinamicamente. Inoltre, il complesso modulo di viscosità e conservazione delle miscele DR/COPE vulcanizzate dinamicamente è diminuito con il tempo di devulcanizzazione, a causa della rottura della rete di gomma e delle catene principali di carbonio nelle molecole di gomma. Inoltre, i domini di gomma vulcanizzata di dimensioni micron separati sono stati finemente dispersi nella matrice COPE. Tuttavia, i domini di gomma si sono agglomerati con un'eccessiva devulcanizzazione causando una resistenza meccanica inferiore. Un percorso promettente per ottenere prodotti di alta qualità contenenti polvere di gomma di scarto è quello di fondersi con un materiale termoplastico e formare elastomeri termoplastici (TPE). Questi materiali TPE ereditano alcune caratteristiche degli elastomeri, ma possono essere trasformati e riciclati come materiali termoplastici. Esistono due tipi comuni di TPE da miscele di gomma con materiali termoplastici: miscele semplici (SB) e vulcanizzati termoplastici (TPV). Le



miscele semplici sono preparate semplicemente miscelando (a proporzioni quasi ottimali) i polimeri senza alcun trattamento. Al contrario, un TPV viene preparato tramite vulcanizzazione dinamica della gomma mentre si fonde con il termoplastico a temperatura elevata. L'uso della gomma riciclata nei TPV è attraente per le sue proprietà elastomeriche, i bassi costi e la facilità di elaborazione dei TPV. Pertanto, miscele vulcanizzate dinamicamente di gomma per pneumatici a terra con materiali termoplastici sono state ampiamente studiate, con vari materiali termoplastici che includono polipropilene (PP), polietilene ad alta densità (HDPE), polietilene a bassa densità (LDPE), polietilene lineare a bassa densità (LLDPE), polistirolo (PS) e polivinilcloruro (PVC). Inoltre, la gomma riciclata è stata utilizzata anche in miscele con tecnopolimeri termoplastici, come acrilonitrilebutadienestirene (ABS), poliammide-6 (PA-6) e poli (butilene tereftalato) (PBT). Nella maggior parte degli studi citati, l'obiettivo principale era migliorare le proprietà meccaniche e termiche e ridurre i costi di produzione. I materiali usati per la fase sperimentale di questo studio hanno le seguenti caratteristiche:

Characteristics and sources of the materials used.

Material	General characteristics	Source
Copolyester (COPE), Hytre <sup>®</sup> 5526	Containing 76% hard segments of poly(butylene terephthalate) (PBT) and 24% soft segments of poly(teremethylene oxide) (PTMO) Density (g/cm <sup>3</sup> ) = 1.20 Melting temperature (°C) = 203 MFI (220 °C, 2.16 kg) (g/10 min) = 18	DuPont, Wilmington, USA
Ground tire rubber (GTR)	Recycled product from the tread of truck tires that contains 46 wt% of rubber, 32 wt% of carbon black, 14 wt% of oil and 8 wt% of ash Density (g/cm <sup>3</sup> ) = 0.92 Particle size (mesh) = 40	Union commercial development Co., Ltd., Samut Prakarn, Thailand
Diphenyl disulfide (DPDS)	Density (g/cm <sup>3</sup> ) = 1.35 T <sub>m</sub> (°C) = 60	Sigma-Aldrich Co., Ltd., Dorset, England
Treated distillate aromatic extract oil (TDAE)	Density (g/cm <sup>3</sup> ) = 0.95 T <sub>g</sub> (°C) = -49	H&R Chem Pharm Ltd., Bangkok, Thailand
N-tert-butyl-2-benzothiazyl sulfonamide (TBBS)	Density (g/cm <sup>3</sup> ) = 1.30	Flexsys America L.P., West Virginia, USA
N-(Cyclohexylthio) Phthalimide (PVI)	Density (g/cm <sup>3</sup> ) = 1.48	Flexsys America L.P., West Virginia, USA
N-(1, 3-dimethylbutyl)-N-phenylenediamine (GPPD)	Density (g/cm <sup>3</sup> ) = 0.99	Flexsys America L.P., West Virginia, USA
Stearic acid	Density (g/cm <sup>3</sup> ) = 0.85	Imperial Chemical Co., Ltd., Bangkok, Thailand
Zinc oxide	Density (g/cm <sup>3</sup> ) = 5.57	Global chemical Co., Ltd., Samut Prakarn, Thailand
Sulphur	Density (g/cm <sup>3</sup> ) = 2.07	Siam Chemical Co., Ltd., Samut Prakarn, Thailand



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



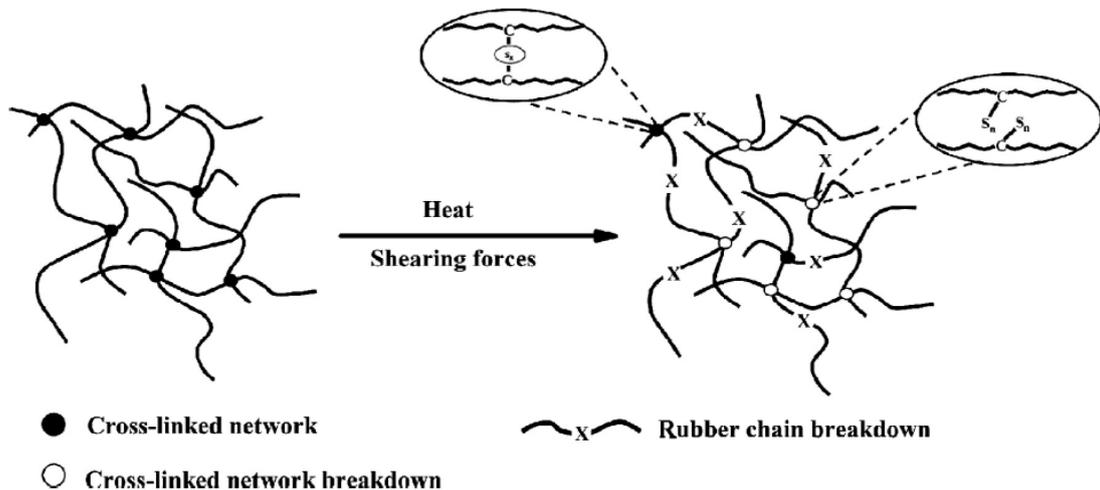
**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

La gomma devulcanizzata è stata preparata miscelando la gomma per pneumatici macinati (GTR) (dimensione delle particelle circa 40 mesh) con il 5% in peso di olio di estratto aromatico distillato trattato (TDAE) e gomma da 30mmol/100 g di difenildisolfuro (DPDS) (agente devulcanizzante). Il TDAE è stato aggiunto per facilitare la diffusione di DPDS nella gomma. La miscelazione è stata prima eseguita a temperatura ambiente e quindi a 65°C per almeno 30 minuti, in un forno ad aria calda. La devulcanizzazione termochimica è stata quindi effettuata in un miscelatore interno con un fattore di riempimento di 0,70 e una velocità del rotore di 60rpm. La temperatura di miscelazione è stata variata tra 180, 190, 200 e 220°C e i tempi di devulcanizzazione alternativi erano 4, 6, 8 e 10 minuti. Dopo la devulcanizzazione termochimica, il materiale è stato immediatamente rimosso dal miscelatore interno e spento in azoto liquido, al fine di ridurre il degrado e interrompere i cicli di ossidazione. Le miscele DR/COPE o TPV vulcanizzate dinamicamente sono state preparate tramite vulcanizzazione dinamica con due fasi di miscelazione. La DR è stata prima mescolata per 2 minuti in un miscelatore interno con una velocità del rotore di 60rpm a 40°C. Quindi, altri ingredienti (cioè acido stearico, ZnO, 6PPD, TBBS, PVI e zolfo) sono stati incorporati gradualmente per 1 minuto ciascuno. Il composto è stato quindi rimosso dalla camera di miscelazione e mantenuto a temperatura ambiente per almeno 3 ore prima di caratterizzare e proseguire la lavorazione. Nella seconda fase, la miscela DR/COPE 50/50 polimerizzata dinamicamente è stata preparata mediante miscelazione per fusione in un miscelatore interno a 210°C, con una velocità del rotore di 60rpm e un fattore di riempimento di 0,85. In questa fase, il COPE è stato prima essiccato in un forno ad aria calda per eliminare l'umidità e quindi incorporato nella camera di miscelazione. La miscelazione è stata inizialmente eseguita per circa 3 minuti, quindi è stato aggiunto il composto DR e la miscelazione è continuata per altri 3 minuti o fino alla completa vulcanizzazione del componente di gomma. La miscela vulcanizzata dinamicamente è stata quindi lavorata in un foglio sottile (spessore 2mm) mediante stampaggio a compressione a 210°C. Le frazioni solubili (sol) e insolubili



(gel) dei campioni di gomma devulcanizzata sono state determinate mediante estrazione mediante un apparato Soxhlet; mentre le densità di reticolazione dei vulcanizzati riempiti sono in genere stimate dall'equazione di Flory-Rehner e quindi dalla correzione di Kraus. L'efficienza di devulcanizzazione è stata analizzata con il metodo Horikx. Ossia, l'efficienza della devulcanizzazione è stata stimata in base alla frazione sol e alla densità del reticolato nella frazione gel di gomma devulcanizzata.

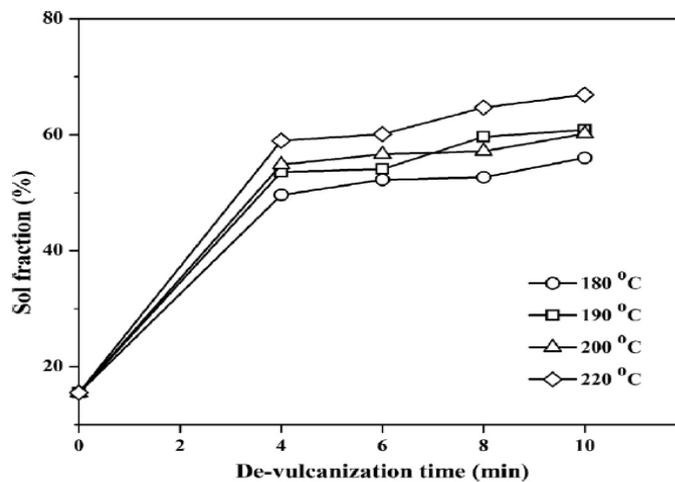


Scheme 1. Schematic representation of devulcanization effects.

La frazione sol della gomma devulcanizzata dello pneumatico è mostrata nella figura seguente per i vari tempi e temperature di devulcanizzazione. Si può vedere che la più alta frazione di sol è stata osservata nel tempo di devulcanizzazione più lungo di 10 minuti: ad ogni temperatura il profilo temporale è in costante aumento, con un aumento particolarmente rapido nell'iniziale di circa quattro minuti. Successivamente, i profili temporali hanno avuto tendenze leggermente crescenti e la frazione sol era quasi stabile. Durante la miscelazione i campioni GTR sono stati sottoposti a forte taglio meccanico, abbattendo la rete di gomma e causando la scissione della catena principale. Inoltre, il difenildisolfuro aggiunto (DPDS) ha formato radicali che ha impedito ai radicali liberi attivi di reagire per formare nuovi collegamenti o reti. Inoltre,

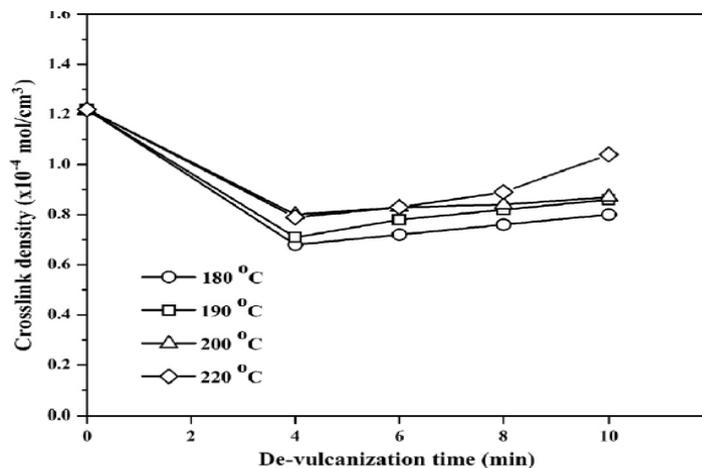


l'aumento della temperatura di devulcanizzazione ha accelerato la rottura della rete di gomma e la scissione della catena principale. Di conseguenza, è stata osservata una maggiore frazione di sol con l'aumentare della temperatura di devulcanizzazione.



. Sol fraction versus devulcanized time with various temperatures of the devulcanized ground tire rubber.

La densità della reticolazione è diminuita rapidamente durante la devulcanizzazione fino a circa 4 minuti, come si vede nel grafico seguente. Inoltre, la diminuzione della viscosità complessa corrisponde al rapido aumento della frazione sol negli iniziali circa 4 minuti di devulcanizzazione.



Crosslink density as a function of the devulcanized time and temperature of the devulcanized GTR compared to the untreated GTR.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



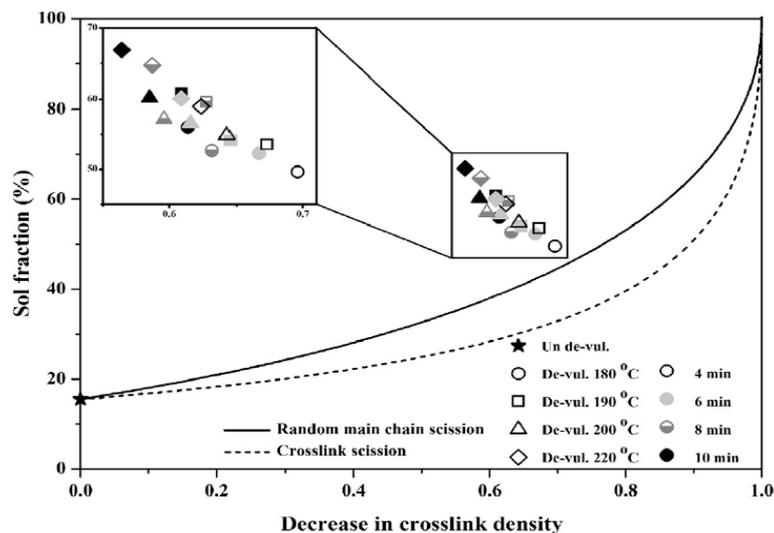
**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

La densità del reticolato in funzione del tempo di devulcanizzazione, separatamente per ciascuna temperatura sperimentale, con GTR non trattato nel punto iniziale è trattata nel grafico precedentemente riportato. La devulcanizzazione ha ridotto la densità del reticolato rispetto a quella del GTR non trattato, confermando la rottura delle reti durante la devulcanizzazione termochimica. Inoltre, la densità del reticolato è diminuita inizialmente rapidamente fino a circa 4 minuti, ma poi leggermente aumentata con un'ulteriore devulcanizzazione. Generalmente, l'agente devulcanizzante (cioè, difenildisolfuro in questo studio) viene aggiunto con lo scopo principale che dovrebbe spostare i radicali appena formati durante la devulcanizzazione; tuttavia, potrebbe verificarsi una generazione intensiva di radicali reattivi a volte superiore a 4 minuti, portando a una scomposizione molecolare incontrollata dei legami intermolecolari e intramolecolari e formando nuovi radicali liberi. Questi radicali potrebbero quindi formare nuovi legami e aumentare nuovamente la densità del reticolato. L'efficienza del processo di devulcanizzazione è stata analizzata mediante il metodo di Horikx. La figura seguente mostra la frazione sol generata durante la devulcanizzazione rispetto alla riduzione relativa della densità del reticolato di GTR. Le linee continue e tratteggiate corrispondono rispettivamente alla scissione della catena principale casuale e alla rottura del reticolato, secondo le equazioni di Horikx. Si può vedere che tutti i punti di dati sperimentali si trovano sopra queste curve. Si è anche visto che aumentando la temperatura di devulcanizzazione aumenta la frazione di sol, e la tendenza con la temperatura è di spostare i punti a sinistra e verso l'alto. Ciò indica un aumento della densità del reticolato con la temperatura di devulcanizzazione, il che significa devulcanizzazione inefficiente alle temperature sperimentali più elevate. Inoltre, i punti dati sono leggermente spostati a sinistra con il tempo di devulcanizzazione; ciò indica anche una maggiore densità del reticolato con scarsa efficienza di devulcanizzazione. Durante il processo si sono verificate simultaneamente due reazioni competitive: scissione a catena per formare nuovi radicali e ricombinazione dei radicali attivi per formare nuovi legami covalenti. Questi potrebbero



influenzare sia le reti reticolate che le principali catene delle molecole di gomma. Per un'efficace devulcanizzazione è fondamentale abbattere il più possibile la rete polimerica prima che si formino nuovi legami polimero-polimero con i radicali attivi da frammenti di catena. Pertanto, per evitare le reazioni di legame dei radicali liberi reattivi, il tempo di devulcanizzazione dovrebbe essere il più breve possibile: nel caso in studio circa 4 minuti sembra essere un intervallo temporale ottimale.

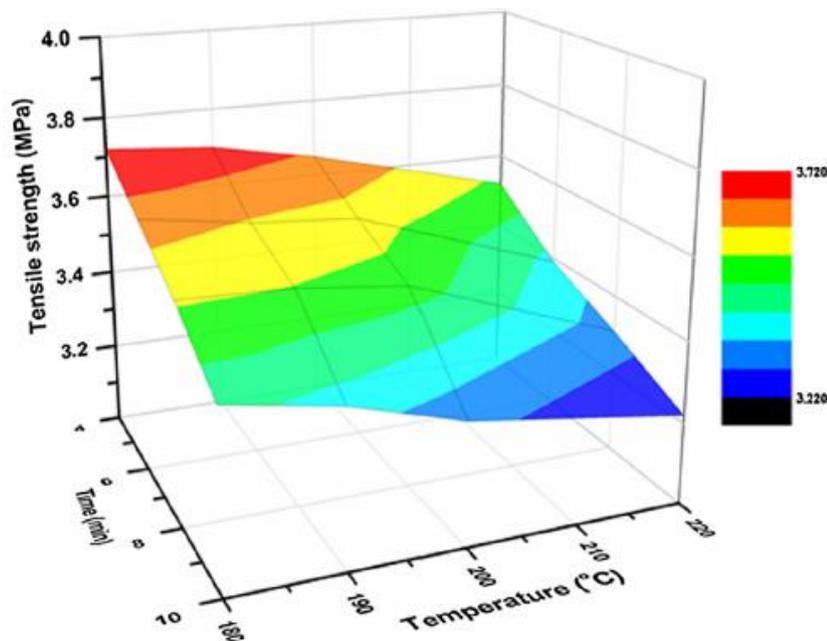


. Sol fraction generated during devulcanization versus the relative decrease in crosslink density of devulcanized GTR.

Le proprietà meccaniche delle miscele DR/COPE polimerizzate dinamicamente sono state determinate usando un tensimetro secondo ASTM D412. I test sono stati eseguiti a  $25\pm 3^{\circ}\text{C}$  con la velocità della traversa di 500mm/minuto. Le figure seguenti mostrano la resistenza alla trazione e l'allungamento a rottura per miscele DR/COPE polimerizzate dinamicamente, attraverso i vari tempi e temperature di devulcanizzazione. Si può vedere che la resistenza alla trazione e l'allungamento a rottura sono diminuiti con il tempo e la temperatura devulcanizzati. Ciò potrebbe essere attribuito alla rottura della rete di gomma e alla scissione delle catene principali di gomma durante la devulcanizzazione, prima di aggravare la preparazione DR dei TPV. Si è anche visto che la miscela DR/COPE vulcanizzata dinamicamente, con il DR



devulcanizzato per 4 minuti a 180°C, ha mostrato la massima resistenza alla trazione e allungamento a rottura. Queste condizioni di devulcanizzazione potrebbero essere quasi ottimali nel produrre la densità di reticolazione più bassa e la frazione di sol che faciliterebbe la formazione di nuovi legami crociati durante la vulcanizzazione dinamica. La frazione di sol più bassa nel GTR devulcanizzato indica la minima scissione della catena principale, che è preferibile nella devulcanizzazione in quanto fornisce le migliori proprietà di resistenza al DR perché attraverso un'elevata massa molecolare delle catene principali di gomma. Inoltre, la più bassa densità di reticolazione indica la massima rottura della rete di gomma durante la devulcanizzazione, il che offre la migliore capacità di formare nuove reti su compounding con il sistema di vulcanizzazione e vulcanizzazione dinamica.



Tensile strength as a function of the devulcanized times and temperatures for dynamically cured DR/COPE blends.



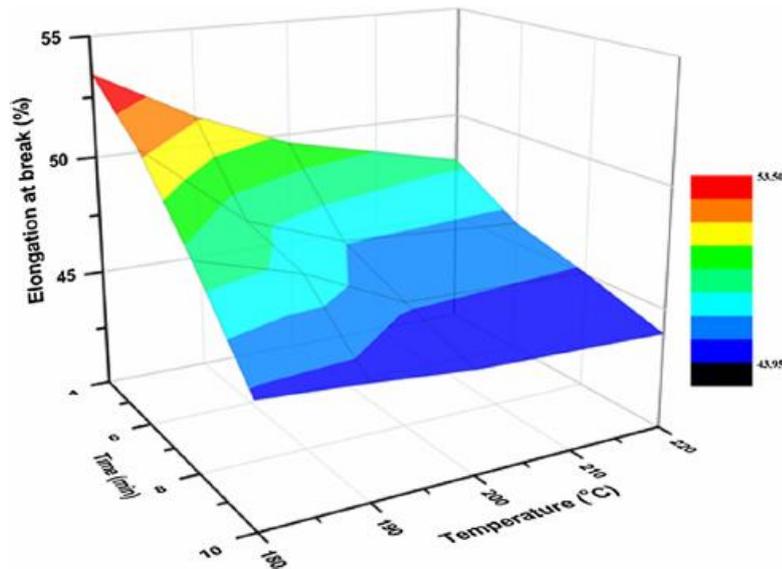
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

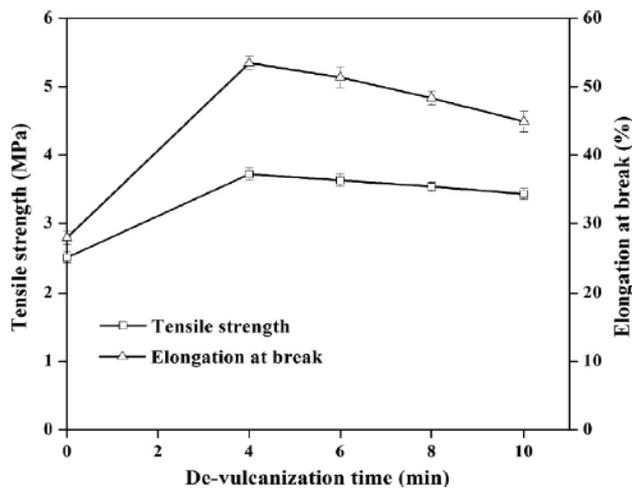


Elongation at break as a function of the devulcanized times and temperatures for dynamically cured DR/COPE blends.

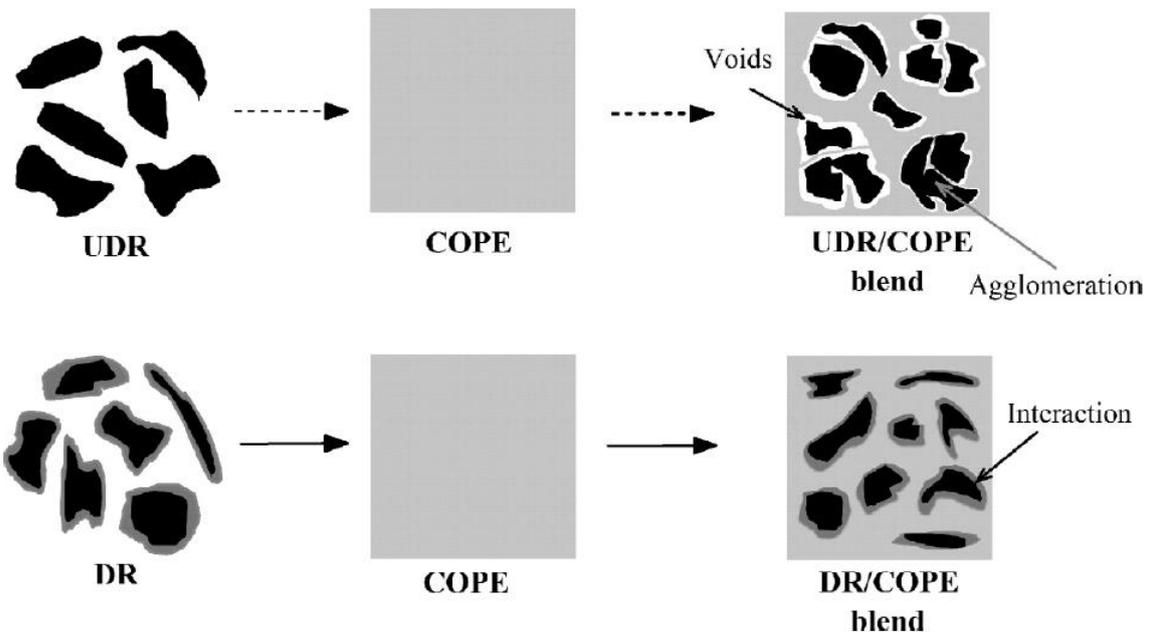
Il grafico seguente riassume la resistenza alla trazione e l'allungamento a rottura per le miscele DR/COPE polimerizzate dinamicamente, mostrate in funzione del tempo di devulcanizzazione a 180°C, con la miscela UDR/COPE polimerizzata dinamicamente mostrata a zero tempo di trattamento. La devulcanizzazione ha migliorato sia la resistenza alla trazione che l'allungamento a rottura. Il DR aveva più catene molecolari, non reticolate e insature, che potevano partecipare alla vulcanizzazione durante la vulcanizzazione dinamica con COPE. Di conseguenza, livelli più elevati di catene molecolari libere portano a una reticolazione più ampia. Inoltre, le superfici dei domini DR disperse nella matrice COPE potrebbero avere una maggiore adesione interfacciale alla matrice COPE, come descritto nello schema seguente, rispetto alla gomma vulcanizzata non trattata o UDR. Lo schema illustra questa differenza nelle microstrutture di TPV UDR/COPE e DR/COPE. Cioè, le catene molecolari libere non reticolate e altri gruppi funzionali polari sulle superfici di DR gli consentono di interagire con la matrice COPE all'interfaccia, come mostrato dalle aree grigio chiaro. Ciò



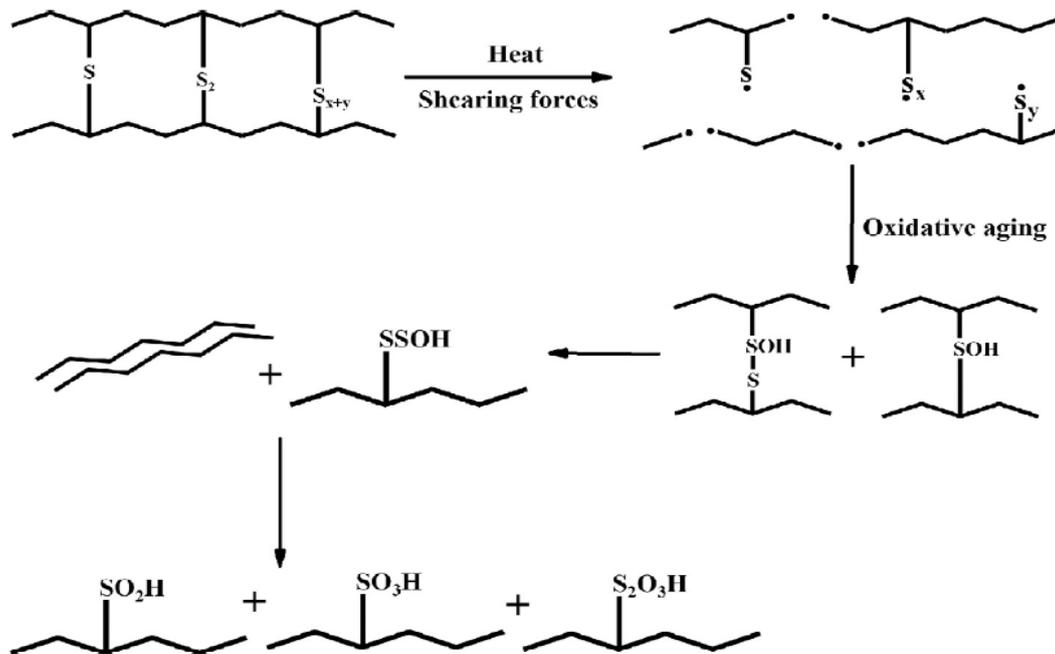
migliora la compatibilità e l'adesione interfacciale del DR e della matrice COPE continua, migliorando la resistenza interfacciale e altre proprietà correlate, comprese le proprietà di trazione.



Tensile strength and elongation at break of dynamically cured DR/COPE blends as functions of the devulcanized time and for the DR that prepare at 180 °C compared to the UDR/COPE blends.



**Scheme** Schematic illustration of the microstructure differences between the TPVs from DR/COPE and UDR/COPE blends.



**Scheme** Possible reaction mechanisms of oxidative aging in devulcanization.

I rifiuti di gomma degli pneumatici provenienti da autocarri sono stati devulcanizzati termochimicamente. Dagli esperimenti si evidenzia che la gomma devulcanizzata (DR) mostra una frazione di sol più elevata e una densità di reticolazione inferiore rispetto a quella della gomma non devulcanizzata (UDR). Ciò conferma che il processo termochimico ha distrutto le reti molecolari di gomma. Sono stati anche studiati gli effetti del tempo e della temperatura di devulcanizzazione e la frazione di sol è aumentata con entrambi. Devulcanizzante per 4 minuti a 180°C è stata selezionata come l'alternativa più efficiente. Sono stati vulcanizzati termoplastici (TPV) da miscele di DR e copoliestere (COPE) e confrontati con il TPV di miscela UDR/COPE. Si è scoperto che le miscele DR/COPE polimerizzate dinamicamente presentano proprietà di trazione, gonfiore e resistenza termica più elevate rispetto a quelle della miscela UDR/COPE. Ciò potrebbe essere attribuito alla DR che ha più catene libere per partecipare alla vulcanizzazione dinamica rispetto all'UDR.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

### **2.17 Studio dell'influenza delle condizioni di devulcanizzazione sulle caratteristiche dei vulcanizzati basati sul recupero [17]. Study on the influence of devulcanization conditions on the reclaim-based vulcanizates operation characteristics.**

Il metodo di progettazione sperimentale è stato applicato per studiare le dipendenze delle caratteristiche operative dei vulcanizzati recuperati sulle condizioni di devulcanizzazione delle briciole di gomma ottenute da pneumatici solidi e superelastici: temperatura, tempo di trattamento e quantità di ammorbidente. Sono stati ottenuti modelli matematici sotto forma di polinomi del secondo ordine che rappresentano la dipendenza delle più importanti caratteristiche operative dei riciclati e dei relativi vulcanizzati rispetto alle condizioni di devulcanizzazione. È stato stabilito che non ci sono condizioni di devulcanizzazione idonee a garantire valori ottimali per tutte le caratteristiche operative prese in esame. Questo è il motivo per cui il processo di devulcanizzazione dovrebbe essere eseguito in condizioni particolari, adattate in base all'ottenimento del recupero per scopi tecnologici specifici definiti preliminarmente. Benché finemente macinati, i vulcanizzati ridotti volumetricamente causano problemi di qualità legati alle peggiori caratteristiche operative dei prodotti di gomma finali. Da un punto di vista teorico, la ragione è nell'incompatibilità termodinamica tra la matrice della maglia di gomma e le particelle dei vulcanizzati riciclati, che si verifica principalmente alla loro interfaccia. Questo è il motivo per cui gli studi sul recupero di particelle di gomma mirano prima di tutto alla creazione di metodi efficaci per migliorare la loro compatibilità con la matrice di maglia di gomma, nonché alla possibilità di inter-diffusione o interazione al confine di fase. Il recupero è uno dei metodi più affidabili per risolvere i problemi sopra menzionati, poiché sempre più aziende riconoscono lo stesso come una importante fonte per l'industria della lavorazione della gomma, innanzitutto grazie ai vantaggi ambientali ed economici del riciclaggio. Il processo tecnologico di devulcanizzazione consiste nel recupero di pneumatici usurati e di particelle di gomma tecniche obsolete e nella loro trasformazione in un prodotto con



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

proprietà plastiche prevalenti. È stata anche valutata l'opportunità di mescolare la gomma riciclata con matrici vergini e quindi di rivulcanizzare il composto. Il principio del processo è: distruzione ottimale della rete di vulcanizzazione tridimensionale, rottura dei legami nero di gomma-carbonio e trasformazione del vulcanizzato elastico in un prodotto riciclabile. Rispetto al vulcanizzato iniziale, le specifiche strutturali dei riciclati sono collegate con il fatto che una parte di gomma nel processo di recupero conserva ancora i resti della rete di polimerizzazione non destrutturata, mentre l'altra parte, sebbene priva di collegamenti incrociati, differisce dalla gomma grezza per la sua struttura a catena molecolare risultante da reazioni di devulcanizzazione. In effetti, entrambe le funzioni hanno un effetto negativo sulla qualità finale del recupero. Negli ultimi anni sono state sviluppate e implementate con successo diverse metodologie di riciclo. Una di queste è la devulcanizzazione mediante rigonfiamento termico in presenza di agenti diversi, prevalentemente ammorbidenti. Evidentemente, è necessario trovare le condizioni ottimali per il processo, in modo tale da ottenere una velocità massima di distruzione della rete di polimerizzazione da una parte e dall'altra minimizzare le reazioni collaterali che causano cambiamenti nelle macromolecole del prodotto di recupero. Il processo di devulcanizzazione delle briciole di gomma mediante rigonfiamento termico in olio altamente aromatico (ammorbidente) come agente rigonfiante, è stato effettuato in un'autoclave orizzontale di 6m di lunghezza con diametro interno di 1,6m. Le condizioni di temperatura, la durata del trattamento e la quantità di ammorbidente (in relazione alla quantità di crumbs) sono state considerate nell'ambito dei parametri di ottimizzazione da includere in un modello. I campioni sperimentali (200\*200\*2mm) preparati dai composti esaminati sono stati sottoposti a vulcanizzazione mediante riscaldamento elettrico su una pressa idraulica a 143°C, e pressione di 12MPa con tempo di durata di 15 minuti. Nella tabella seguente vengono indicate le principali caratteristiche delle crumbs utilizzate per il processo in esame.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

Characteristics	Values
1. Particle size, mm	Share, %
>1.6 mm	2.2
1.25 mm – 1.6 mm	0.6
1.0 mm – 1.25 mm	4.3
0.63 mm – 1.0 mm	11.8
0.50 mm – 0.63 mm	10.4
0.25 mm – 0.50 mm	52.7
0.20 mm – 0.25 mm	7.2
0.16 mm – 0.20 mm	6.6
0.10 mm – 0.16 mm	3.7
0.09 mm – 0.10 mm	0.3
< 0.09 mm	0.2
2. Acetone extract, %	12
3. Ash content, %	6.5
4. Carbon black content, %	30.2
5. Rubber content, %	49
6. Loss on heating, %	0.49
7. Specific gravity, g/cm <sup>3</sup>	1.15

Dall'analisi dei risultati del presente studio si evince che non esistono condizioni standard valide per ogni applicazione ma è necessario ottimizzarle:

- ✓ il più basso valore di viscosità Mooney dei recuperi è stato raggiunto a 183°C per il tempo di trattamento più lungo (8h) e ad una quantità minima aggiunta di ammorbidente (5%);
- ✓ il tasso di devulcanizzazione più elevato delle crumbs è stato raggiunto a 175°C per il tempo di trattamento più lungo (8h) e alla quantità media aggiunta di ammorbidente (8,5%);
- ✓ le migliori proprietà meccaniche le possiedono i vulcanizzati sulla base di riciclati devulcanizzati a 215°C, per il tempo di trattamento più breve (3h) e alla massima quantità dell'ammorbidente (15%), al fine di eliminare al massimo i processi di distruzione;
- ✓ il più alto coefficiente di resistenza all'invecchiamento per quanto riguarda la resistenza a trazione è ottenuto per i vulcanizzati con riciclati, devulcanizzati a 215°C, per il tempo di trattamento più lungo e ad una quantità minima aggiunta di ammorbidente (5%).



## **2.18 Il recupero termomeccanico degli pneumatici a bassa temperatura effettuato con estrusore: efficienza e limiti [18]. Thermomechanical reclaiming of ground tire rubber via extrusion at low temperature: efficiency and limits.**

Il recupero termomeccanico di gomma per pneumatici (GTR, Ground Tire Rubber) è stato eseguito a temperature diverse (60, 120 e 180°C) utilizzando un estrusore bivate corotante. I campioni ottenuti sono stati utilizzati nelle miscele di gomma stirene-butadiene (SBR). Come campioni di riferimento, sono stati utilizzati composti SBR contenenti GTR non trattato. Sono state determinate le caratteristiche di vulcanizzazione, le proprietà meccaniche statiche e dinamiche e la morfologia delle miscele ottenute. I risultati mostrano che l'aumento della temperatura del cilindro durante il recupero termomeccanico di GTR ha un effetto positivo sulla riduzione della coppia delle viti (minor carico della macchina) e sulla diminuzione della viscosità Mooney (migliori caratteristiche di lavorazione). Tuttavia, le proprietà meccaniche e la densità della reticolazione del revulcanizzato di gomma sono diminuite con l'aumentare della temperatura della canna durante il processo di recupero. Le miscele SBR con 50phr di gomma rigenerata hanno mostrato una crescente compatibilità di fase tra la matrice SBR e la gomma rigenerata, che è stata confermata dalle proprietà meccaniche e dalle misurazioni morfologiche. Si è proceduto preparando una frazione di GTR di 1.5mm da pneumatici usati interi (mix di pneumatici per passeggeri e camion) aventi le caratteristiche indicate nella tabella seguente.

Characteristics of GTR.

Property	Mass contents (%)	Methods
Acetone extract	8.7	PN-92/C04219
Rubber additives	15.3	TGA
Rubber (SBR, NR)	48.7	TGA
Carbon black	32.7	TGA

Il recupero continuo con estrusori bivate è un metodo relativamente nuovo di riciclaggio della gomma. I vantaggi di questo approccio in confronto con altri metodi è la continuità



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

di processo, i tempi brevi, l'alta efficienza e una buona qualità dei prodotti finali ottenuti. Lo studio in oggetto ha preso in esame una vite avente 11 zone di riscaldamento/raffreddamento, un diametro di 20mm e un rapporto L/D di 40. Il GTR è stato aggiunto in una tramoggia a una velocità di avanzamento costante utilizzando un alimentatore volumetrico. La temperatura del cilindro durante il recupero era di 60°C (dGTR1), 120°C (dGTR2) o 180°C (dGTR3). La velocità di rotazione della vite è stata impostata costante a 500rpm.

TABLE The results of thermogravimetric analysis of GTR.

Temperature (°C)	Mass loss (%)
60	—
120	0.19
180	0.57
240	2.10
300	6.24

I composti sono stati vulcanizzati in una pressa a 150°C alla pressione di 4,9MPa.

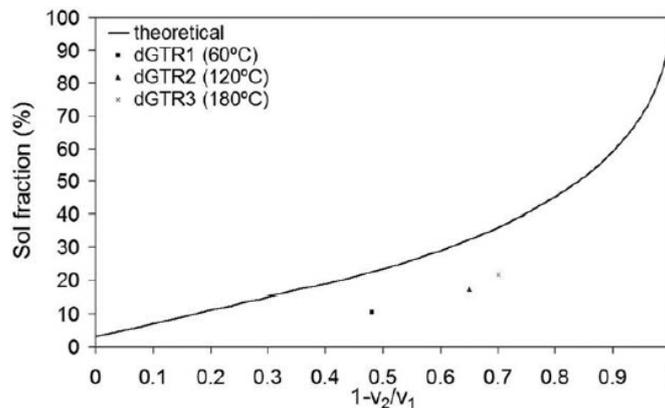
TABLE Properties of reclaimed rubber obtained at different barrel temperature.

Property	Sample		
	dGTR1 (60°C)	dGTR2 (120°C)	dGTR3 (180°C)
Sol fraction (%)	10.5	17.3	21.5
Crosslink density (mol/cm <sup>3</sup> × 10 <sup>-4</sup> )	4.12	2.77	2.38
Percent of reclaiming (%)	48	65	70
Curing characteristics			
Scorch time (t <sub>2</sub> , min)	2.9	3.3	3.6
Optimum cure time (t <sub>90</sub> , min)	11.0	11.8	8.2
Min. torque (dNm)	16.0	6.1	3.2
Max. torque (dNm)	42.6	29.3	22.6
ΔM (dNm)	26.6	23.2	19.4
Mechanical properties			
Tensile strength (MPa)	6.90 ± 0.25	5.44 ± 0.24	4.07 ± 0.13
Elongation at break (%)	310 ± 9	276 ± 17	187 ± 12
Hardness (°ShA)	61	59	61
Abrasion resistance (mm <sup>3</sup> )	282	397	523
Resilience (%)	37	29	22

Il grafico seguente confronta la curva teorica e i punti sperimentali dall'equazione di Horikx. Secondo la teoria di Horikx, la posizione dei punti sperimentali al di sotto della



curva teorica significa che durante il processo di recupero si è verificata la rottura selettiva dei legami di reticolazione (S-S e C-S). I risultati presentati indicano che i legami di reticolazione di GTR vengono rotti prevalentemente in modo selettivo durante il processo di bonifica termomeccanica condotto alle condizioni presentate in un estrusore bivate corotante. Tuttavia, va sottolineato che i limiti della teoria applicata non consentono di includere il caso intermedio tra scissione dei legami crosslink e degradazione della catena principale.

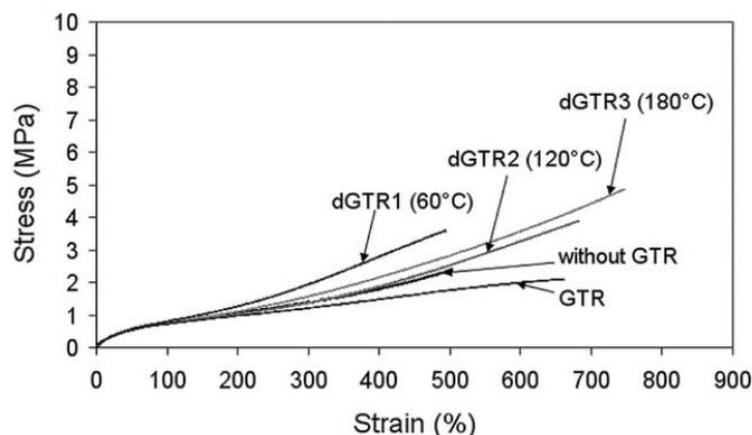


Percentage of sol fraction versus the relative decrease in cross-link density according to Horikx's theory.

I prodotti del recupero termomeccanico (dGTR) sono stati utilizzati anche nelle mescole SBR. Le formulazioni delle mescole SBR con GTR sono state vulcanizzate a temperature di 160°C e pressioni di 4,9MPa per il tempo di vulcanizzazione ottimale determinato. La gomma rigenerata ottenuta è stata sottoposta ad un'estrazione preliminare con acetone (a temperatura ambiente per 48h seguita da essiccazione a una massa costante a 70°C) al fine di rimuovere sostanze a basso peso molecolare. La densità di reticolazione dei campioni ottenuti è stata determinata dal rigonfiamento di equilibrio nel toluene (a temperatura ambiente per 72h seguito da essiccazione a massa costante a 70°C). L'aumento della temperatura del cilindro ha causato una diminuzione della resistenza alla trazione da 6,90MPa per dGTR1 (60°C) a 4,09MPa per dGTR3 (180°C). I valori dell'allungamento a rottura sono diminuiti con



temperature più elevate, dal 310% per dGTR1 (60°C) al 187% per dGTR3 (180°C). L'aumento della temperatura del cilindro ha comportato anche una riduzione della resilienza e della resistenza all'abrasione che è stata un effetto diretto del degrado della catena principale e della densità della reticolazione inferiore della gomma rigenerata prima della rivulcanizzazione. L'aumento del contenuto di GTR o gomma rigenerata (dGTR) ha causato un aumento delle proprietà meccaniche dei vulcanizzati SBR. La miscela SBR con gomma rigenerata ottenuta a una temperatura del cilindro superiore mostra le migliori proprietà meccaniche. Ad esempio, per i campioni contenenti 50phr di resistenza alla trazione GTR non trattata era 2,11MPa e l'allungamento a rottura era del 648%. Le proprietà di trazione del vulcanizzato contenente 50phr dGTR3 (180°C) erano rispettivamente di 4,61MPa e del 760%. Questo fenomeno può essere dovuto a una migliore omogeneità di SBR e gomma rigenerata con viscosità Mooney inferiore e all'aumento della compatibilità tra la superficie del GTR rigenerato e la fase SBR. È stato osservato che i campioni riempiti con GTR erano caratterizzati da un allungamento maggiore alla rottura rispetto ai campioni contenenti gomma rigenerata dGTR1 (60°C). Questo effetto può essere spiegato dalla diversa capacità di diffusione degli agenti indurenti dalla matrice GTR alla matrice elastomerica, che corrisponde ai valori di resistenza alla trazione ottenuti dalle curve di colorazione di sollecitazione





UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

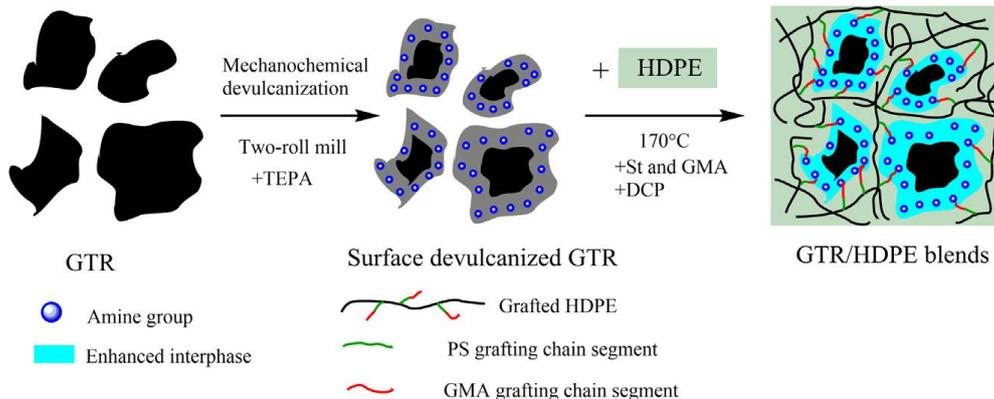
Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

La gomma rigenerata ottenuta a diverse temperature del cilindro è stata utilizzata nelle mescole SBR. L'aumento del contenuto di GTR non trattato e gomma rigenerata ha avuto un effetto benefico sulle proprietà meccaniche dei vulcanizzati SBR (aumento della resistenza alla trazione e allungamento a rottura). I vulcanizzati contenenti gomma rigenerata ottenuta a temperatura del cilindro più alta possiedono le migliori proprietà meccaniche. I vulcanizzati contenenti 50phr di GTR non trattato o gomma rigenerata mostrano una densità di reticolazione simile confermata dalle caratteristiche di indurimento (valori  $\Delta M$ ) e dai valori di gonfiore dell'equilibrio. I vulcanizzati SBR contenenti gomma rigenerata erano caratterizzati da una temperatura di transizione vetrosa più elevata rispetto ai vulcanizzati contenenti GTR non trattato. La valutazione microscopica delle deformazioni presenti sulle superfici dei campioni rotti ha dimostrato che l'omogeneità delle miscele di studio è aumentata con l'aumentare della temperatura del barilotto durante il recupero di GTR, dovuto alla migliore incorporazione della gomma rigenerata (bassa viscosità Mooney) nella matrice SBR. I risultati presentati delle proprietà meccaniche e della morfologia dei vulcanizzati ottenuti confermano una migliore compatibilità della matrice SBR contenente GTR rigenerato. Ulteriori approfondimenti dovrebbero concentrarsi in merito all'ottimizzazione del processo di recupero condotto a basse temperature, ad esempio, sulla configurazione della vite al fine di ottenere parametri di processo efficaci e mirati anche al risparmio energetico. Altre soluzioni implicano l'uso di additivi chimici, che possono aumentare la processabilità (cioè plastificanti) e proprietà meccaniche (cioè elastomeri termoplastici).



## 2.19 Adattamento delle proprietà della gomma da pneumatici combinata con polietilene ad alta densità attraverso la tecnologia della devulcanizzazione superficiale in situ [19]. Tailoring the properties of ground tire rubber/high-density polyethylene blends by combining surface devulcanization and in-situ grafting technology.

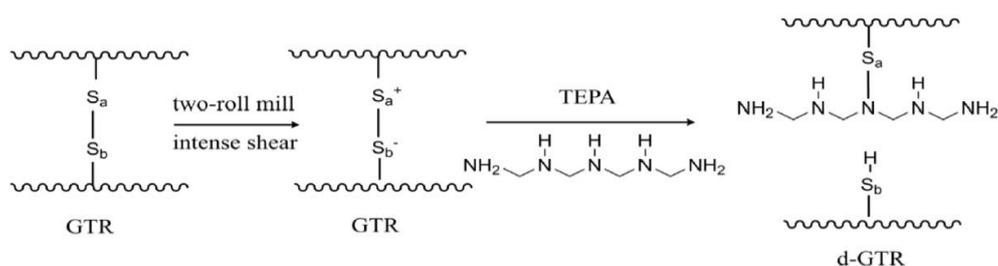
Il presente studio presenta un metodo di vulcanizzazione dinamica per ottenere miscele con gomma da pneumatico e polietilene ad alta densità (GTR/HDPE). Il processo prevede di combinare la devulcanizzazione superficiale di GTR (d-GTR) con tetraetilene pentamina ed innesto in sito di HDPE con monomeri di stirene (St) e glicidil metacrilato (GMA).



Le proprietà meccaniche e il comportamento reologico della miscela d-GTR/HDPE sono state confrontate con le corrispondenti della miscela non modificata GTR/HDPE. Tre metodi di riciclaggio sono comunemente utilizzati in Cina: devulcanizzazione dinamica di pneumatici usati, pneumatici macinati (riduzione volumetrica) e processo pirolitico. Tra queste tecnologie la pirolisi risulta quella meno sfruttata in quanto caratterizzata da emissioni nocive in atmosfera. Tuttavia, quasi 2 milioni di tonnellate di pneumatici a fine vita vengono utilizzati in Cina per la produzione di olio nelle aree rurali. Un metodo alternativo e più rispettoso dell'ambiente rispetto alla pirolisi risulta quello di incorporare le gomme da pneumatici (GTR) all'interno di polimeri termoplastici



per produrre termoplastici vulcanizzati a basso costo (TPVs). Per i test è stata usata HDPE con densità  $0.954\text{g/cm}^3$  e melt flow index di  $0.9\text{g}/10\text{min}$  ( $2.16\text{kg}$  di carico a  $190^\circ\text{C}$ ) e GTR prodotto da attività di macinazione di pneumatici a fine vita provenienti da un mix di autovetture ed autocarri contenente gomma naturale, gomma stirene-butadiene e polibutadiene. Stirene (St), glicidil metacrilato (GMA), acetone e xilene sono stati utilizzati come da laboratorio; mentre dicumil perossido (DCP) e tetraetilene pentamina (TEPA) con grado industriale. La devulcanizzazione superficiale del GTR è stata effettuata tramite un metodo mecano-chimico con l'utilizzo di due rulli ossia la gomma viene trattata mantenendo una minima distanza tra i due corpi rotanti al fine di esercitare massime forze di taglio per circa 20 minuti. E' stato poi aggiunto il 5% in peso di TEPA come agente devulcanizzante nel GTR e ripassata la miscela nei due rulli per 10 minuti al fine di ottenere la devulcanizzazione superficiale (d-GTR) come rappresentato nella seguente figura. Le macromolecole di gomma vulcanizzata comunemente includono tre tipologie di legami chimici C-C, C-S e S-S con differenti energie ( $\text{C-C} > \text{C-S} > \text{S-S}$ ).



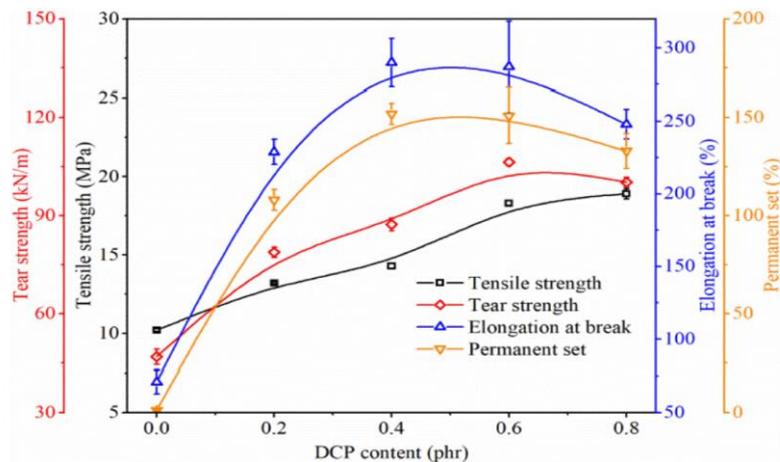
The mechanism of mechano-chemical devulcanization of GTR.

La figura seguente evidenzia le caratteristiche meccaniche del blend d-GTR/HDPE contenente diverse concentrazioni di DCP (dicumilperossido) e contenuto costante di monomeri di GMA (glicidil metacrilato) e St (stirene).



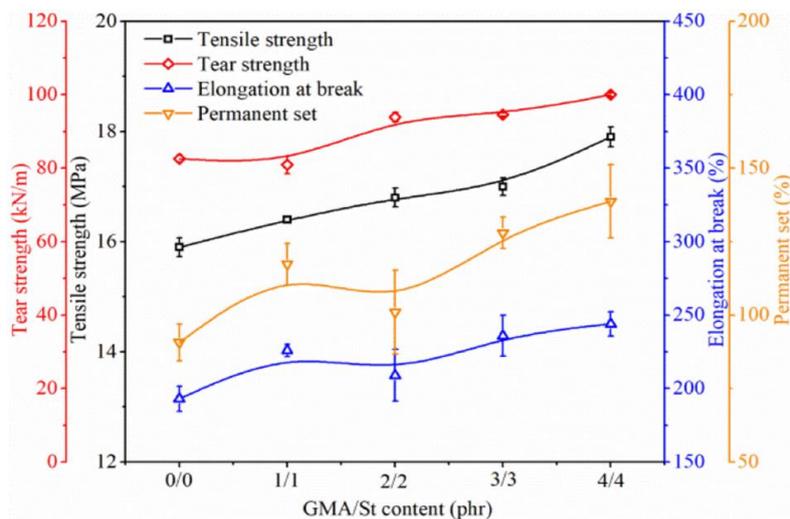
SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250



The mechanical properties of d-GTR/HDPE blends with varying DCP content. d-GTR/HDPE/GMA/St = 60/40/4/4.

Nella figura seguente, invece, sono evidenziate le caratteristiche meccaniche del blend d-GTR/HDPE contenente diverse concentrazioni di monomeri di GMA (glicidil metacrilato) e St (stirene) con un rapporto GMA/St di 1:1 e quantità di DCP di 0.6phr.

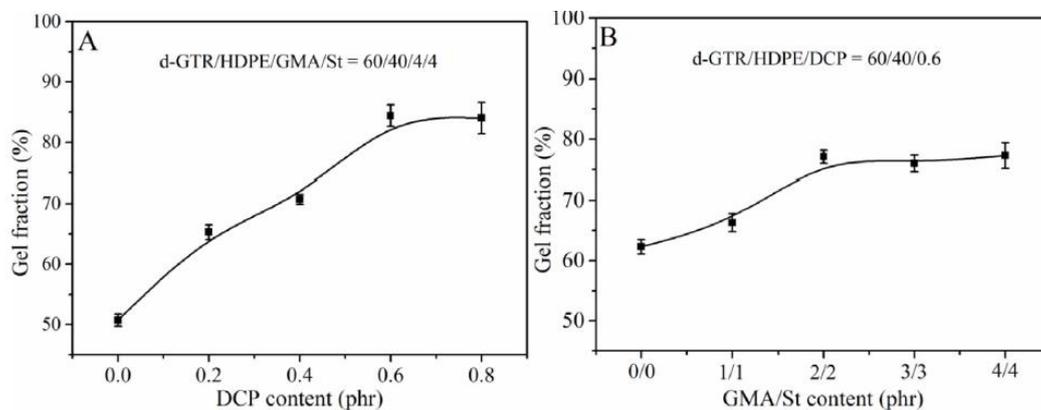


The mechanical properties of d-GTR/HDPE blends with varying the dosage of grafting monomers. Formula: d-GTR/HDPE/DCP = 60/40/0.6.

Al fine di valutare e caratterizzare il grado di cross-linking e adesione superficiale di d-GTR e HDPE è stata studiata la concentrazione di frazione gel. Quest'ultima risulta sostanzialmente aumentata con l'aggiunta di DCP suggerendo un miglioramento dell'adesione interfacciale tra d-GTR e HDPE. La frazione gel del blend senza DCP è



del 50.7%, più bassa del contenuto di d-GTR del blend (55.6%) indicando che la frazione di d-GTR e tutto HDPE è stata estratta dallo xilene. Aggiungendo 0.8phr di DCP la frazione gel risulta incrementata notevolmente dal 50.7% al 84.0%. Il secondo grafico presenta la frazione gel del blend con aggiunta una quantità di monomeri. Senza l'aggiunta la frazione gel risulta del 62.3% moderatamente più alta del contenuto di d-GTR del blend (59.6%).



The gel fraction of d-GTR/HDPE blends with varying DCP content (A) and the amount of grafting monomers (B).

Le proprietà meccaniche del blend dipendono fortemente dal grado di cross-linking di d-GTR e dall'innesto di HDPE. Le migliori prestazioni si raggiungono con l'aggiunta di 0.6phr di DCP, 4phr di GMA e 4phr di St con valori di resistenza a trazione, resistenza alla lacerazione e allungamento a rottura rispettivamente di 18.3MPa, 100.4kN/m e 28%. La cristallizzazione dell'HDPE è ostacolata dall'aggiunta di DCP, mentre è facilitata dall'aggiunta di monomeri.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448

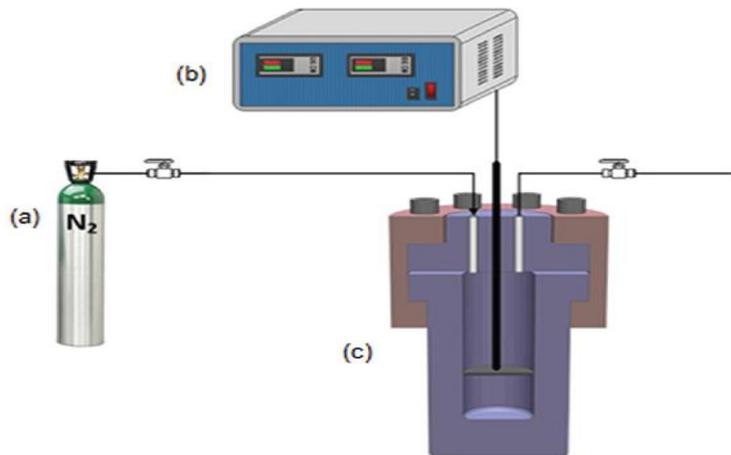


**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

## **2.20 Effetto della temperatura sul processo di devulcanizzazione della gomma di scarto da pneumatici con etanolo supercritico [20]. Effect of temperature on devulcanization of waste sidewall rubber by supercritical ethanol.**

Il presente articolo ha messo in evidenza l'influenza della temperatura sulla devulcanizzazione della gomma di scarto da pneumatici tramite etanolo supercritico. L'effetto dei parametri sul processo di è stato analizzato attraverso uno studio sperimentale fattoriale. I prodotti devulcanizzati a diverse temperature sono stati caratterizzati da cromatografia a permeazione di gel (GPC), calorimetria a scansione differenziale (DSC), termogravimetria e termogravimetria derivativa (TG-DTG) e spettroscopia a trasformata di Fourier (FTIR). Quest'ultimo è un metodo di analisi non distruttivo per l'identificazione dei materiali tramite l'analisi dei materiali tramite l'analisi delle vibrazioni dei legami chimici; si basa sull'assorbimento da parte dei materiali della radiazione infrarossa. Un componente (spettrometro) focalizza poi la radiazione infrarossa sul campione per misurare sia le lunghezze d'onda assorbite dal materiale sia l'intensità dell'assorbimento. Per il processo in questione è stato utilizzato etanolo supercritico. Si è constatato che la temperatura di reazione era l'unico parametro significativo. Quando la temperatura superava i 240°C, la velocità di reazione aumentava drasticamente. Il tasso di reazione devulcanizzante di gomma naturale (NR) risulta più veloce di quella della gomma butadienica (BR) utilizzando l'etanolo supercritico. Inoltre, raggiungendo i 270°C, l'uso del reagente non influenza significativamente la frazione sol. L'analisi dei risultati sperimentali ha di conseguenza evidenziato che l'etanolo supercritico oltre che la temperatura potrebbero decisamente agevolare la reazione di devulcanizzazione. La reazione è stata eseguita in autoclave di acciaio inossidabile alle seguenti condizioni: 100ml, pressione di progetto di 20MPa e temperatura di 350°C (riscaldamento medio della reazione di 5°C/min). Una volta terminata la reazione l'autoclave è stata tolta dal forno e raffreddata tramite ventilatore a temperatura ambiente. Il prodotto devulcanizzato è stato essiccato a peso costante (Wd) in condizioni di vuoto.



Scheme of the experimental process for devulcanization.  
(a) Cylinders; (b) control cabinet; and (c) autoclave.

I fattori ritenuti fondamentali nel presente studio sono considerati: SF (Sol Fraction) e CD (Crosslink Density) del gel.

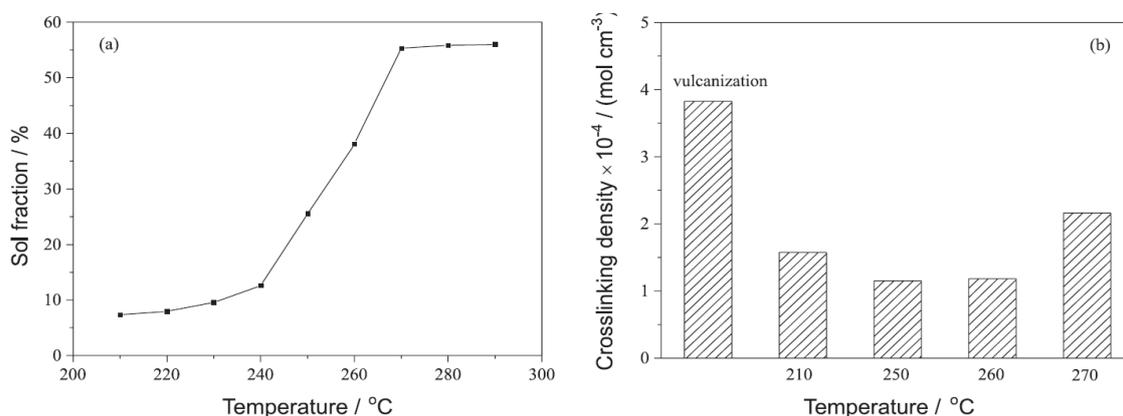
**Table** Factors and levels of experimental design

Factor code	Minimum level -1	Central level 0	Maximum level +1
Temperature / °C	200	230	260
Pressure / MPa	8	10	12
time / min	30	75	120

I risultati sperimentali hanno dimostrato che la temperatura rappresenta il fattore più determinante; mentre pressione e tempo sono risultati essere trascurabili sulla qualità del processo di devulcanizzazione. L'etanolo supercritico durante il processo è penetrato all'interno del prodotto vulcanizzato e ha rotto i crosslink. La densità dei crosslink dei campioni è diminuita all'aumentare della temperatura per poi aumentare al raggiungimento dei 270°C. Analizzando i risultati del grafico seguente si potrebbe osservare che, in una regione a bassa temperatura (da 210 a 240°C), la SF è aumentata gradualmente dal 7 al 13%. Come la temperatura di reazione è cambiata da 240 a 270°C, la SF è aumentata dal 13 al 55%, tuttavia, è tornata a dipendere debolmente dalla temperatura intorno al 56% intorno ad una temperatura più elevata

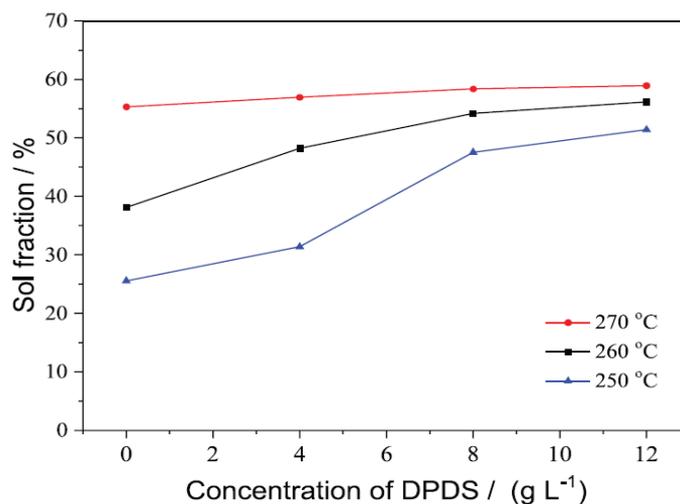


(sopra i 270°C). Risulta un evidente differenza nella percentuale di aumento di SF al di sotto e sopra 240°C temperatura critica dell'etanolo. Questo risultato ha dimostrato che la devulcanizzazione è stata accelerata quando l'etanolo è entrato in stato supercritico.



Effects of reactive temperature on (a) sols and (b) CD of gels. Reaction conditions: 8 MPa pressure, 60 min time.

La presenza dell'agente devulcanizzante ha una valenza fondamentale nel processo. Al fine di analizzare l'influenza della temperatura con reagente devulcanizzante in etanolo supercritico, è stato aggiunto DPDs (difenildisolfuro) in varie concentrazioni nella reazione alle seguenti condizioni: pressione di 8MPa e tempo 60 minuti.

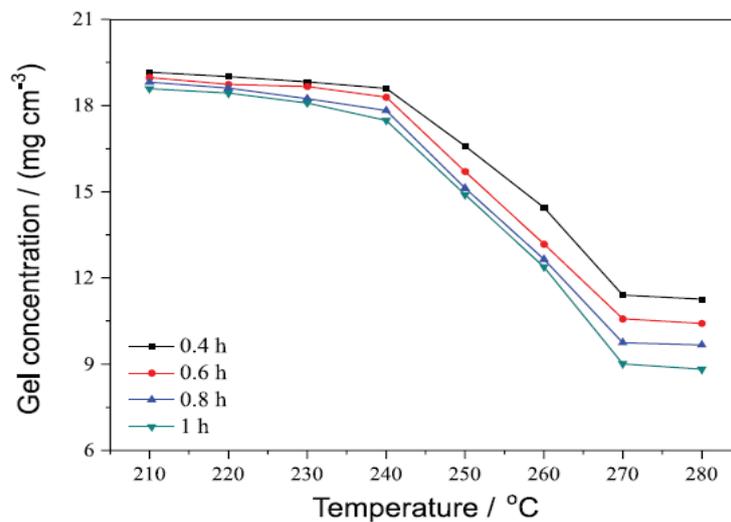


Effect of DPDS on devulcanization in supercritical ethanol.  
Reaction conditions: 8 MPa pressure, 60 min time.



Per studiare il processo di devulcanizzazione con etanolo supercritico è stata calcolata la concentrazione di gel in funzione della temperatura, essendo la concentrazione iniziale pari al 100%.

$$\text{Gel concentration (mg cm}^{-3}\text{)} = \frac{W_d \times w - W_s}{\text{Reactor volume (cm}^3\text{)}}$$



In generale la rete dei crosslink risulta formata da legami mono-di e polisolfurici. Analizzando i risultati ottenuti durante la fase sperimentale è possibile evidenziare che l'aumento della temperatura porta alla rottura non solo dei crosslink ma anche di alcune catene principali durante il processo in etanolo supercritico.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

## **2.21 Fabbricazione di compositi di gomma magnetica riciclando polveri di gomma di scarto mediante un processo di modifica della superficie in situ e semi-devulcanizzazione assistito da microonde [21]. Fabrication of magnetic rubber composites by recycling waste rubber powders via a microwave-assisted in situ surface modification and semidevulcanization process.**

E' stato sviluppato un sistema *in situ* assistito da microonde che attraverso una modifica superficiale e una semi-devulcanizzazione mira a fabbricare compositi di gomma magnetica al fine di riutilizzare efficacemente la gomma di scarto e ridurre l'inquinamento secondario. I compositi utilizzano polveri di gomma di scarto e polveri di ferrite di bario ultrafine come materiali di partenza senza additivi aggiuntivi. Sfruttando le capacità di assorbimento a microonde delle polveri di ferrite di bario e dei materiali di riempimento presenti nella gomma di scarto, sia la semi-devulcanizzazione della polvere di gomma di scarto sia la modifica superficiale della polvere di ferrite di bario sono state simultaneamente ottenute sotto l'irradiazione a microonde. Pertanto, la compatibilità di fase tra ferrite di bario e matrice di gomma risulta effettivamente migliorata, risultando ottimale nella fabbricazione a basso costo di compositi magnetici flessibili con buone proprietà ferromagnetiche.

Negli ultimi decenni, sono stati fatti molti tentativi di riciclare la gomma di scarto per produrre una risorsa di gomma aggiuntiva o per evitare l'inquinamento ambientale. I metodi convenzionali, come bruciare e seppellire i rifiuti di gomma sottoterra, rilasciano una grande quantità di ossido di carbonio e altre sostanze velenose che causano cambiamenti climatici e grave inquinamento. Pertanto, l'attenzione si è spostata dai semplici trattamenti passivi al riutilizzo della gomma di scarto con un minore inquinamento secondario. Il miglioramento delle prestazioni globali delle miscele o dei compositi di gomma di scarto riutilizzati rappresenta un'altra sfida perché è necessario distruggere la struttura di rete tridimensionale della gomma vulcanizzata e quindi ripristinare il comportamento termoplastico attraverso trattamenti fisici o chimici ben



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

progettati. Sebbene la devulcanizzazione chimica possa promuovere efficacemente la devulcanizzazione della gomma di scarto e migliorare le prestazioni dei prodotti finali, una grande quantità di acque reflue prodotte contenenti agenti chimici velenosi ne limita l'ulteriore applicazione. Attualmente, il riciclaggio della gomma di scarto mediante l'utilizzo di tecnologie in polvere è ampiamente considerato un metodo di riciclaggio attraente. Le polveri di gomma di scarto (WRP-Waste Rubber Powders) risultanti sono state utilizzate per fabbricare pavimentazioni industriali, percorsi o campi da golf. Tuttavia, la rete tridimensionale reticolata dei WRP li rende difficili da elaborare, limitando le prestazioni dei prodotti finali. Da questo punto di vista, è spesso necessaria una devulcanizzazione parziale o completa dei WRP prima di miscelare con gomma grezza aggiuntiva o in materiali compositi. Molti sforzi riguardanti il riutilizzo dei WRP e la creazione di elevate prestazioni si sono concentrati sulla modifica chimica o fisica dei WRP per migliorare le loro proprietà meccaniche. Un'altra difficoltà nel riutilizzo dei WRP nelle miscele di polimeri sono le loro composizioni complesse, che dipendono dalla storia di origine e di servizio dei WRP. Questo fa sì che le proprietà meccaniche dei compositi WRP siano instabili o inaffidabili. Un modo fattibile per superare questi problemi è fabbricare materiali compositi organico-inorganici funzionali usando WRPs come matrice polimerica mediante tecniche di elaborazione adeguate. Tuttavia, per fabbricare compositi funzionali con prestazioni relativamente fini e affidabili, la devulcanizzazione dei WRP deve essere realizzata utilizzando tecniche ben progettate. Le compatibilità di fase tra la matrice di gomma e i materiali di riempimento inorganici devono essere perfezionate attraverso la modifica della superficie dei materiali di riempimento inorganici. In questo documento, viene presentato un processo ben progettato di modifica della superficie in situ e semi-devulcanizzazione assistito da microonde per fabbricare facilmente compositi di gomma magnetica usando WRP come materiali di partenza.



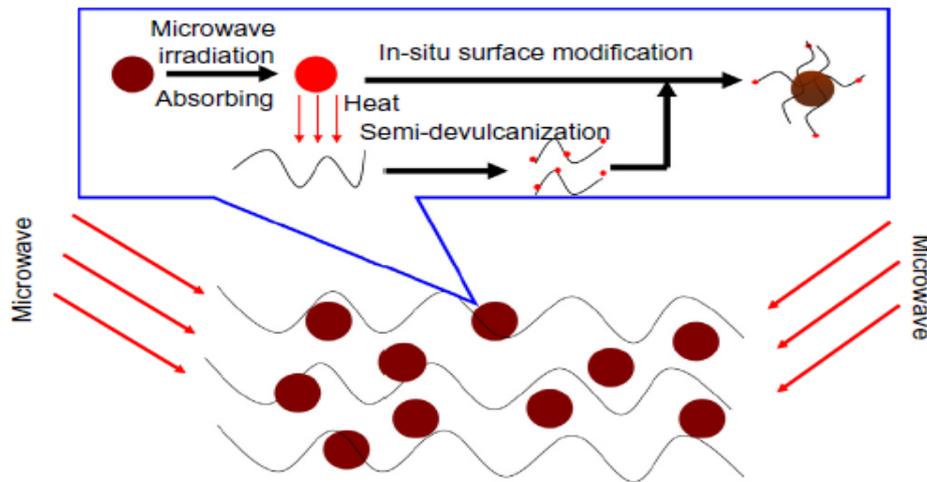
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250



Rispetto alla convenzionale vulcanizzazione a microonde della gomma, l'aggiunta della polvere ultrafine (Barrio ferrite) BaM, eccellente assorbitore di microonde, migliora notevolmente la risposta della gomma di scarto all'irradiazione a microonde con una combinazione di materiali di riempimento, come il nerofumo, che precedentemente esisteva nella gomma di scarto. Le polveri ultrafine BaM con nerofumo fungono da assorbitori di microonde multicomponente. Sfruttando le loro capacità di assorbimento delle microonde, l'energia delle microonde viene fortemente assorbita e rapidamente convertita in energia termica, che contribuisce alla formazione di micro-domini caldi locali attorno agli strati superficiali degli assorbitori di microonde. All'interno o attorno ai micro-domini caldi locali, sia le catene principali che i legami poli-zolfo dei WRP tendono a rompersi, mentre vi sono poche influenze sui domini locali che sono più lontani dalla superficie degli assorbitori di microonde. Nel frattempo, le catene principali rotte attivate o i legami poli-zolfo aderiscono alla superficie degli assorbitori di microonde a causa delle elevate energie superficiali delle particelle ultrafine. Di conseguenza, sia la semi-devulcanizzazione dei WRP sia la modifica superficiale in situ delle polveri BaM ultrafine potrebbero essere ottenute contemporaneamente. Dopo ulteriore vulcanizzazione termica, i composti di gomma magnetica potrebbero essere



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



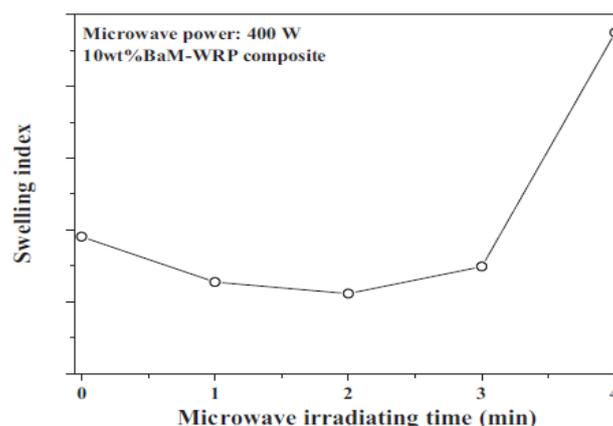
**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

facilmente ottenuti senza la necessità di additivi aggiuntivi. Le polveri di BaM ultrafine con particelle di dimensioni comprese tra 0,2 e 1,0 $\mu$ m sono state sintetizzate mediante un metodo convenzionale di co-precipitazione chimica.

I componenti principali dei polimeri di gomma dei pneumatici sono il copolimero di stirene-butadiene (SBR), polibutadiene (BR) naturale (poliisoprene, NR).

Gli additivi sono nerofumo e altri materiali di riempimento. Le polveri BaM e WRP sono state miscelate in modo omogeneo utilizzando una miscelatrice ad alta velocità per circa 1h. Il contenuto di BaM nelle miscele variava dallo 0% in peso al 50% in peso. Un peso totale della miscela di circa 100g è stato quindi posto in una capsula di ceramica rotonda e irradiato per varie volte in un sistema a microonde (LWMC-205) con una potenza di uscita costante di 400W e una frequenza di 2,4GHz. Dopo il trattamento a microonde, le miscele sono state aggiunte in uno stampo rotondo in acciaio di 15cm di diametro e vulcanizzate termicamente a 145°C per 10 minuti per ottenere i composti di gomma magnetica. Facendo riferimento alla densità di reticolazione del composito di gomma, l'indice di rigonfiamento definito come il rapporto in peso del composito di gomma prima e dopo essere stato gonfiato in toluene è mostrato nella figura seguente.



Con l'aumento del tempo di irradiazione a microonde, l'indice di rigonfiamento diminuisce gradualmente e quindi aumenta dopo aver raggiunto il valore minimo



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

quando il tempo di irradiazione a microonde è di 2 minuti. La densità di reticolazione è inversamente proporzionale all'indice di rigonfiamento, quindi si ritiene ragionevolmente che l'irradiazione a microonde attivi la struttura di reticolazione della gomma di scarto e aiuti a formare una migliore struttura di reticolazione dopo vulcanizzazione termica. Tuttavia, se il tempo di irradiazione a microonde è elevato, ciò comporterà una grave rottura e carbonizzazione della catena di gomma; pertanto, è possibile ottenere compositi di gomma con una densità di reticolazione inferiore. C'è un tempo di irraggiamento a microonde ottimizzato secondo i compositi di gomma con un diverso contenuto di BaM.

In conclusione durante il trattamento a microonde, con l'aiuto di polveri di ferrite di bario, è stata migliorata la devulcanizzazione e l'attivazione delle polveri di gomma di scarto. Allo stesso tempo, è stata realizzata una modifica superficiale in situ delle polveri di ferrite di bario inorganiche, con conseguente facile fabbricazione di compositi di gomma magnetica con elevate compatibilità tra la matrice organica e la fase dispersa inorganica. Pertanto, i compositi magnetici fabbricati presentano proprietà magnetiche fini, consentendo l'applicazione dei compositi fabbricati come materiali magnetici flessibili. Un metodo così ben progettato non solo fornisce un percorso facile per riciclare la gomma di scarto in materiali magnetici flessibili ad alte prestazioni, ma offre anche un nuovo modo per migliorare la compatibilità di fase nei compositi organico-inorganici.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

## **2.22 Proprietà meccaniche dei fogli di gomma prodotti da stampaggio diretto della polvere ottenuta dagli pneumatici [22]. Mechanical properties of rubber sheets produced by direct molding of ground rubber tire powder.**

Il cosiddetto "stampaggio diretto della polvere" è un processo di stampaggio a compressione che può essere applicato direttamente allo pneumatico in gomma (GRT- Ground Rubber Tire). Questo studio dimostra che il GRT può essere riutilizzato per produrre pezzi di medie dimensioni con buone proprietà meccaniche senza aggiunta di gomma vergine. Per i fogli di gomma preparati dallo pneumatico di gomma macinato meccanicamente (MGRT) e dallo pneumatico di gomma criogenicamente macinato (CGRT), le densità e le densità dei legami crociati dei fogli di gomma sono aumentate con una diminuzione della dimensione delle particelle della polvere di pneumatici di scarto. La resistenza alla trazione dei fogli di gomma aumenta con la diminuzione della dimensione delle particelle per i due tipi di polvere di pneumatici di scarto a 250µm e 120µm. La pressione di stampaggio non ha avuto alcun effetto su densità, resistenza alla trazione o allungamento alla rottura dei fogli di gomma.

Per il presente studio sono stati utilizzati 3 campioni macinati meccanicamente MGRT (380µm, 250µm, 180 µm) e 3 campioni macinati criogenicamente CGRT (180µm, 120µm, 75µm). Tutti i campioni sono stati miscelati da un miscelatore ad alta velocità a una temperatura di 100°C, una velocità del rotore di 800rpm per 10 minuti e quindi sono stati stampati a compressione in fogli aventi spessore 2mm. I fogli di gomma sono stati conservati a temperatura ambiente per almeno 24 ore prima di testare le proprietà fisiche e meccaniche. La densità dei crosslink è stata calcolata attraverso l'equazione di Flory-Rehner:

$$V_e = \frac{\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2}{V_s \left(0.5V_r - V_r^{\frac{1}{3}}\right)}$$

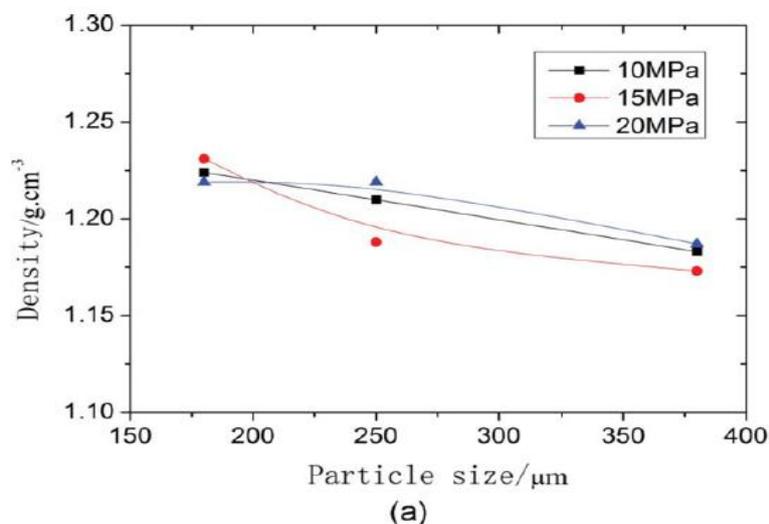
dove  $V_r$ ,  $V_s$  e  $V_e$  sono la frazione del volume di gomma nel campione gonfio, i volumi molari del solvente e la densità dei crosslink, rispettivamente.  $\chi$  è il parametro di



interazione gomma-solvente; abbiamo assunto  $\chi$  pari a  $0,43\text{cm}^3/\text{mol}$  e  $V_s$  pari a  $106,4\text{cm}^3/\text{mol}$  per il toluene. Le prove a trazione sono state effettuate con una velocità di spostamento di  $500\text{mm}/\text{min}$ ; mentre la durezza dei campioni è stata misurata secondo ASTM D2240-04 con un durometro e una scala shore A. La morfologia delle superfici di rottura a trazione è stata analizzata utilizzando un modello di microscopio elettronico a scansione JSM7500. Le superfici di frattura a trazione sono state rivestite in oro per evitare la carica elettrostatica durante l'ispezione.

➤ Tecnologia stampaggio diretto polvere MGRT

Le misure di densità e densità di crosslink sono state eseguite a temperatura ambiente per ciascun foglio MGRT preparato. Le figure seguenti mostrano le densità e le densità di crosslink dei fogli di polvere MGRT stampati. La densità dei fogli MGRT è diminuita con l'aumentare della dimensione delle particelle di gomma di scarto. È stata osservata una densità più elevata, quindi un impaccamento più stretto, per i fogli di gomma con distribuzioni di particelle più fini. La massima densità di crosslink è stata ottenuta quando la dimensione delle particelle era di  $180\mu\text{m}$ ; per le stesse dimensioni delle particelle di polvere di gomma di scarto, la pressione di stampaggio ha avuto scarso effetto sulle densità dei crosslink dei fogli stampati.





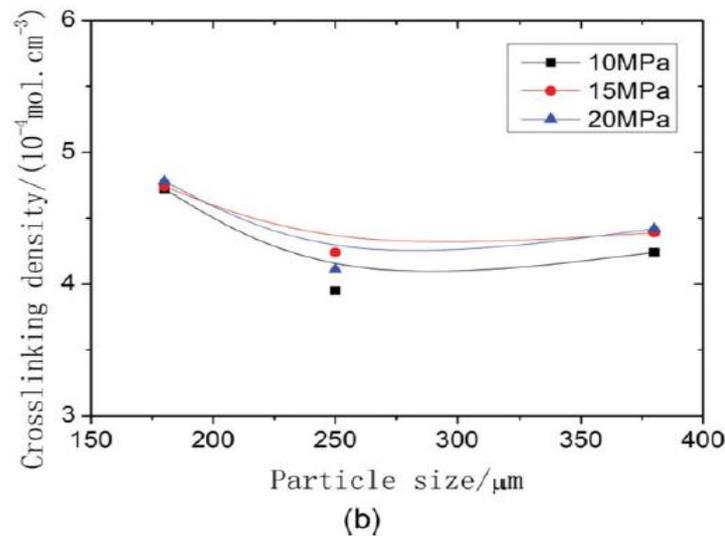
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

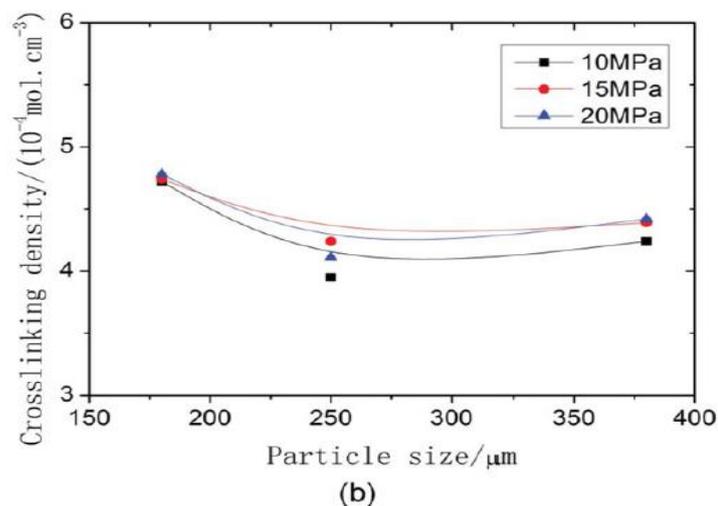
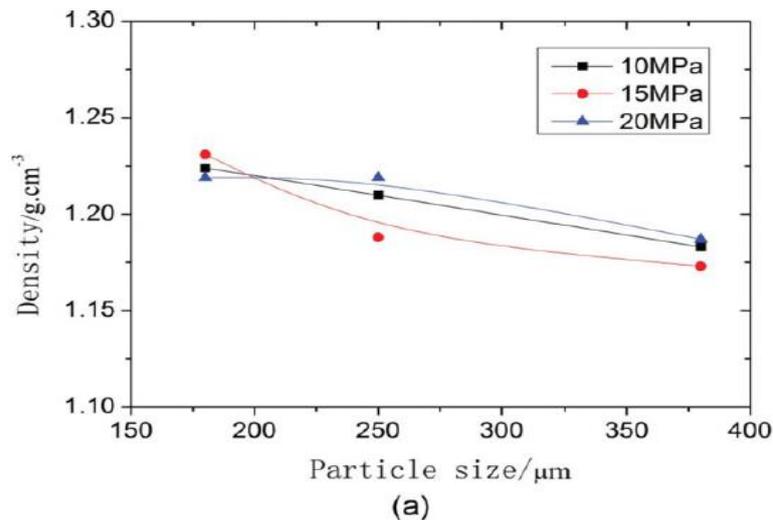
Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250



Le proprietà meccaniche delle parti in gomma stampata sono state valutate mediante prove di trazione. Questi sono particolarmente adatti per valutare l'efficacia del processo di stampaggio in polvere poiché i test di trazione possono quantificare meglio l'adesione tra le particelle di gomma degli pneumatici di scarto a causa della reticolazione chimica e fisica nel processo di stampaggio. Confrontando l'effetto della dimensione delle particelle dei campioni MGRT da 180 $\mu\text{m}$  a 380 $\mu\text{m}$ , la resistenza alla trazione dei fogli di gomma è rimasta pressoché invariata fino alla dimensione delle particelle di 250 $\mu\text{m}$  e quindi è diminuita per 380 $\mu\text{m}$ , mentre l'allungamento a rottura è aumentato fino alla dimensione delle particelle di 250 $\mu\text{m}$  per 10MPa e pressione di stampaggio di 15MPa e poi tutte diminuite per 380 $\mu\text{m}$ , l'allungamento a rottura è rimasto invariato (20MPa), la massima resistenza alla trazione e l'allungamento a rottura sono stati ottenuti quando la dimensione delle particelle era 250 $\mu\text{m}$ . Per le stesse dimensioni delle particelle di polvere MGRT, la pressione di stampaggio ha avuto scarso effetto sulla resistenza alla trazione dei fogli stampati; tuttavia, l'allungamento alla rottura dei fogli di gomma con una dimensione delle particelle di 250 $\mu\text{m}$  ha raggiunto un massimo quando la pressione di stampaggio era di 10MPa.



Nei grafici seguenti vengono illustrati i valori di resistenza a trazione (a) ed allungamento a rottura (b) dei fogli di MGRT (polvere macinata meccanicamente).



Le figure seguenti mostrano la morfologia delle superfici di rottura a trazione dei fogli stampati con diverse dimensioni delle particelle dei campioni MGRT a una pressione di stampaggio di 10MPa. La superficie di rottura dei fogli di gomma stampati dalle particelle di dimensioni di 250 $\mu\text{m}$  (figura b) era la più liscia, i doppi legami residui della



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

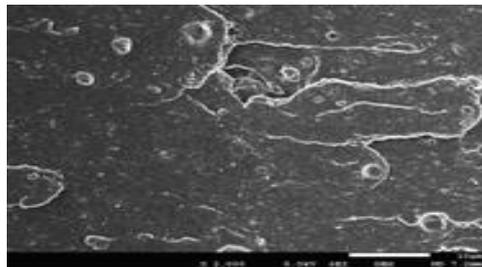
Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



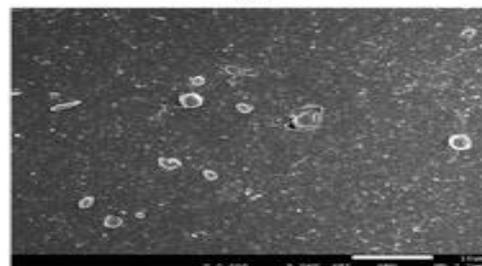
**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

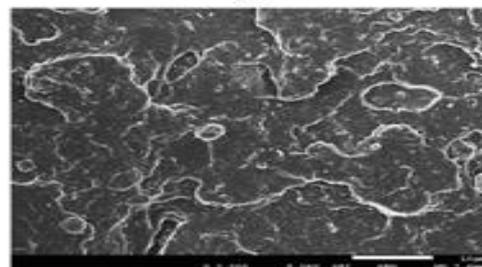
gomma di scarto si sono riuniti per formare i collegamenti incrociati nel processo di stampaggio diretto delle polveri, ottenendo migliori proprietà meccaniche. Per quanto riguarda le dimensioni delle particelle di  $380\mu\text{m}$  (figura a) e  $180\mu\text{m}$  (figura c), le loro superfici di cedimento presentavano evidenti siti di inizio di incrinature multiple, in accordo con gli allungamenti inferiori alla rottura dei fogli di gomma. In generale, le migliori proprietà meccaniche sono state ottenute con i campioni MGRT con una dimensione delle particelle di  $250\mu\text{m}$ .



(a)



(b)



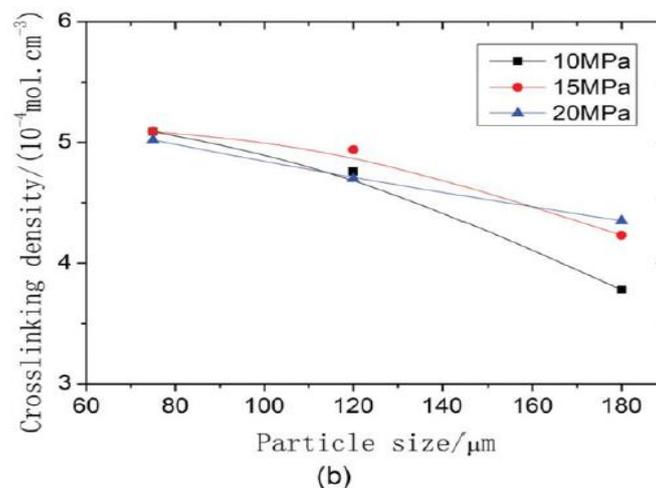
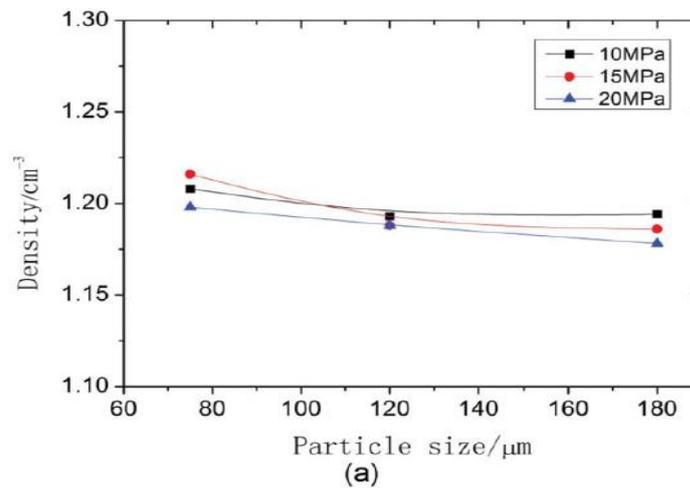
(c)

➤ Tecnologia stampaggio diretto polvere CGRT

La densità dei crosslink dei fogli di gomma è diminuita con l'aumentare della dimensione delle particelle CGRT e aumentata con l'aumento della pressione di



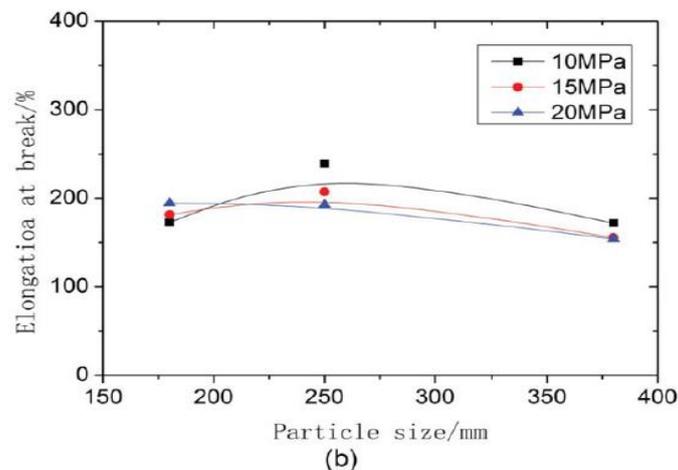
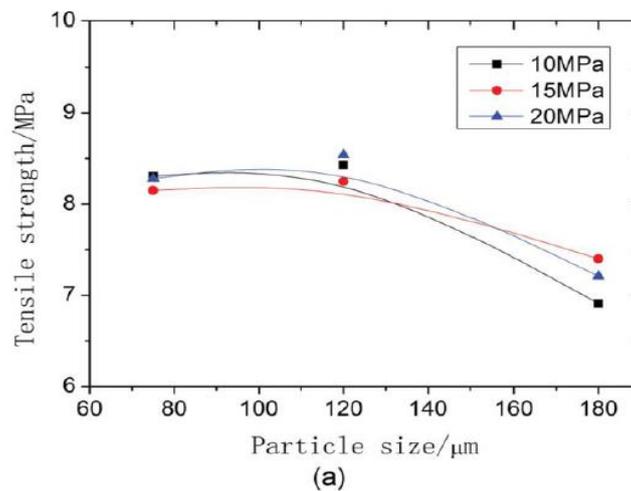
stampaggio solo per la dimensione delle particelle di  $180\mu\text{m}$ . Pertanto, le densità dei crosslink dei fogli stampati dalle particelle CGRT più grandi erano più sensibili alla pressione di stampaggio. Ciò può essere dovuto al fatto che, per la dimensione delle particelle di CGRT di circa  $180\mu\text{m}$ , la distanza tra loro è inferiore a una pressione di stampaggio più elevata, aumentando così le possibilità di reazioni di crosslink chimica o reazioni di crosslink fisica tra le particelle di pneumatici di scarto.



Ora facendo una comparazione tra le dimensioni delle particelle del CGRT da  $75\mu\text{m}$  a  $180\mu\text{m}$  (figura a), la resistenza alla trazione dei fogli stampati ha avuto pochi



cambiamenti per le dimensioni delle particelle aventi dimensione di 75 $\mu$ m e 120 $\mu$ m e poi leggermente diminuita per 180 $\mu$ m; anche la dimensione delle particelle di CGRT e la pressione di stampaggio non avevano praticamente alcuna influenza sull'allungamento alla rottura dei fogli stampati (figura d). Questo aspetto suggerisce che l'effetto della dimensione delle particelle CGRT è importante ma non strettamente correlato al comportamento meccanico dei fogli di gomma stampati. Nei grafici seguenti vengono illustrati i valori di resistenza a trazione (a) ed allungamento a rottura (b) dei fogli di MGRT (polvere macinata criogenicamente).





UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

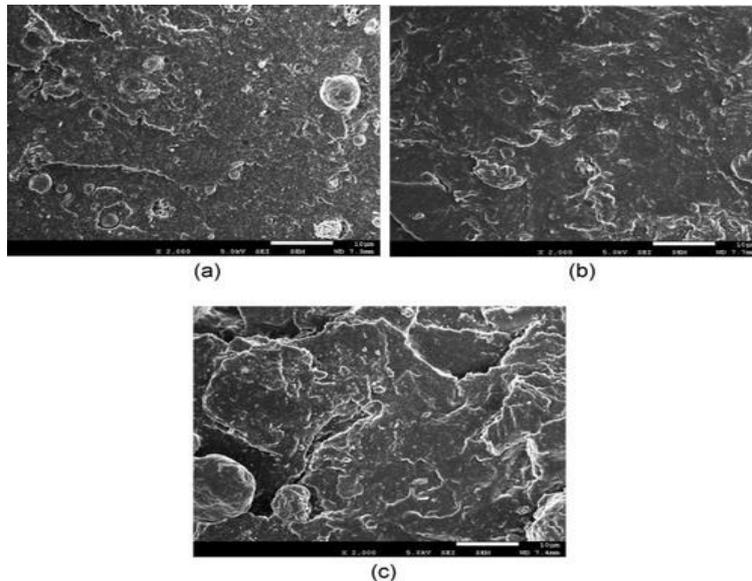
Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

Le figure seguenti mostrano la morfologia delle superfici di rottura a trazione dei fogli stampati con diverse dimensioni della polvere CGRT alla pressione di stampaggio di 10MPa. La superficie di rottura dei fogli di gomma modellata dalle particelle di dimensioni di 120 $\mu$ m era la più liscia, la polvere CGRT imballata saldamente sotto la pressione di stampaggio. Allo stesso tempo, i doppi legami residui della polvere di scarto sono stati reticolati durante il processo di stampaggio, ottenendo migliori proprietà meccaniche e una superficie di frattura più liscia.



La fotografia seguente mostra lo schema del meccanismo proposto della tecnologia di stampaggio diretto della polvere GRT. In generale, considerando le condizioni di lavorazione proposte, CGRT ha mostrato le migliori proprietà meccaniche con una dimensione delle particelle di 120 $\mu$ m. I risultati di cui sopra mostrano che la pressione di stampaggio e le dimensioni della polvere di gomma degli pneumatici di scarto hanno influenzato le proprietà meccaniche dei fogli di gomma stampati. Le superfici della polvere MGRT erano più grossolane e avevano un'area totale più ampia della polvere CGRT, quindi i fogli di gomma derivanti dall'uso della polvere MGRT avevano le migliori proprietà meccaniche.



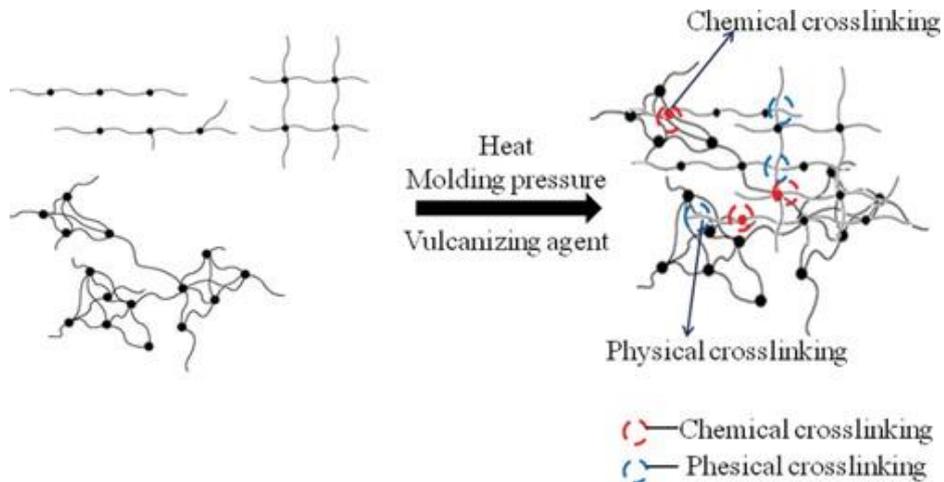
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250



Questo studio ha dimostrato che la polvere degli pneumatici di scarto può essere riutilizzata per produrre pezzi di medie dimensioni con buone proprietà meccaniche senza aggiunta di gomma vergine. Sia per il MGRT che per il CGRT, le densità e la densità del reticolato dei fogli di gomma sono aumentate con la diminuzione della dimensione delle particelle della polvere di gomma, la resistenza alla trazione dei fogli di gomma è aumentata con la riduzione della dimensione delle particelle a 250µm e 120µm , rispettivamente, e poi è diventato il livello per questi due tipi di polvere di pneumatici di scarto; le superfici della polvere MGRT erano più grossolane e presentavano un'area totale più ampia della polvere CGRT, quindi i fogli di gomma derivanti dall'uso della polvere MGRT avevano le migliori proprietà meccaniche. La pressione di stampaggio non ha avuto quasi alcun effetto sulle densità e sulla resistenza alla trazione dei fogli di gomma, ma ha avuto un effetto significativo sulla densità di reticolazione dei fogli di gomma da CGRT con una dimensione delle particelle di 180µm. Questo risultato suggerisce che l'effetto della dimensione delle particelle aveva un'importante correlazione con il comportamento meccanico della gomma stampata.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

### **2.23 Devulcanizzazione a microonde di gomma per pneumatici e applicabilità in mescole SBR [23]. Microwave devulcanization of ground tire rubber and applicability in SBR compounds.**

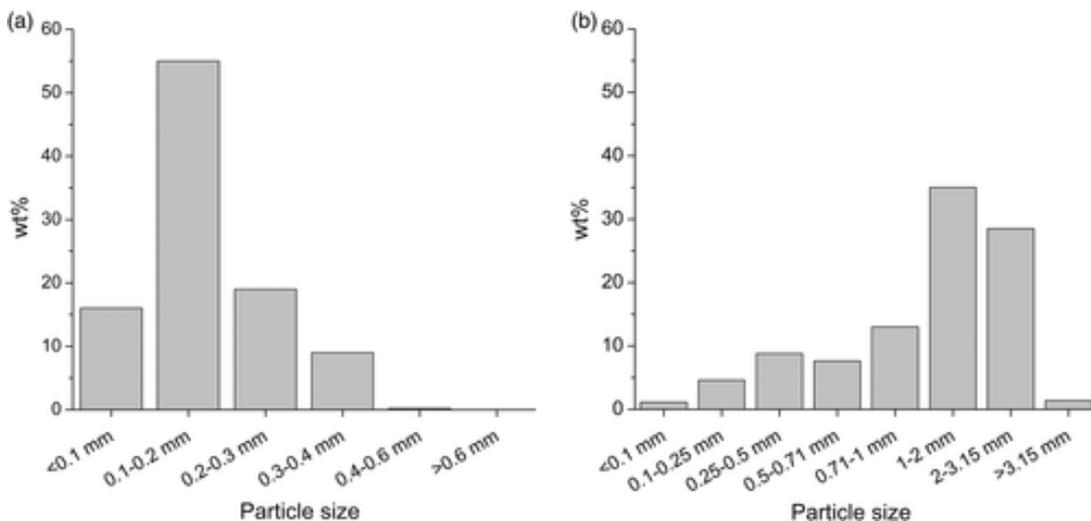
La devulcanizzazione dei rifiuti di gomma, in base alla quale i collegamenti incrociati vengono spezzati in modo selettivo, può fornire una soluzione ad una problematica ambientale attuale, poiché consente di rimodellarli in nuove forme. Per questo studio sono state usate due tipologie di gomme da terra (GTR); GTR macinati meccanicamente e macinati ad acqua con particelle di dimensioni diverse. Innanzitutto, sono state valutati gli effetti della dimensione delle particelle GTR sul processo di devulcanizzazione. Sono state esaminati il contenuto di sol dei campioni prima e dopo la devulcanizzazione con due diversi forni a microonde, uno convenzionale a potenza controllata e un forno da laboratorio a temperatura controllata. In quest'ultima sono state controllate la velocità di riscaldamento e la temperatura massima. I parametri analizzati sono: gli effetti della temperatura sul processo, l'atmosfera in cui è stata trattata la gomma, la velocità di riscaldamento e il tempo di mantenimento alla massima temperatura. Attualmente, la devulcanizzazione a microonde è una delle tecnologie più promettenti a causa delle buone proprietà del materiale trattato e della promessa di un'elevata produttività e dei relativi costi bassi. Il riscaldamento a microonde sfrutta il riscaldamento volumetrico: si può ottenere un aumento rapido e uniforme della temperatura. Il processo non richiede sostanze chimiche aggiuntive ed è considerato una tecnologia ecologica. Uno svantaggio della devulcanizzazione a microonde è che le catene polimeriche non polari sono quasi trasparenti per le microonde. Gli additivi di gomma, come il nerofumo, possono assorbire le microonde e dissipare la loro energia sotto forma di calore a causa della loro perdita dielettrica. Pertanto, le miscele di gomma contenenti nerofumo possono essere trattate con microonde. Fortunatamente, le gomme contengono grandi quantità di nerofumo. Il processo può essere considerato degradazione controllata, quindi i parametri devono essere regolati con cura al fine di evitare o ridurre al minimo la scissione a catena della



spina dorsale polimerica. La caratteristica del dGTR può essere valutata in base alla sua frazione di sol, che può essere misurata mediante estrazione di Soxhlet o studiando l'effetto della sua aggiunta alle miscele di gomma vergine: a base di NR o miscele a base di gomma stirene-butadiene (SBR). Molti studi si sono concentrati sul tempo di esposizione di GTR alle microonde. La conclusione generale è stata che maggiore è il tempo di esposizione, maggiore è la frazione solubile (frazione di sol) dei campioni, e quindi minore è la loro frazione di gel e i valori di densità del reticolato.

Sono stati preparati composti di gomma a base di gomma stirene-butadiene contenenti GTR e GTR devulcanizzato in modo ottimale (dGTR\_WJ). Sono state valutate le proprietà fisiche e meccaniche dei campioni.

La distribuzione granulometrica di GTR\_WJ è stata fornita dal produttore. GTR\_M è stato frazionato da un agitatore con setaccio tipo BA200N per 45 minuti con un'ampiezza di 2mm.



La distribuzione granulometrica dei GTR: (a) il GTR macinato a getto d'acqua (GTR\_WJ); (b) il GTR meccanico (GTR\_M).



Il GTR è stato devulcanizzato in un forno a microonde da laboratorio a controllo di temperatura e in un convenzionale forno a microonde a controllo di potenza. In quest'ultimo forno, la potenza del trattamento a microonde era impostata su 650W. La dimensione del lotto del GTR trattato era di 50g. Un sistema di agitazione motorizzato con un controllo della velocità è stato attaccato ai forni a microonde per garantire temperature del campione uniformi. La velocità di agitazione è stata impostata a 100rpm. Entrambi gli strumenti erano dotati di una termocoppia per monitorare la temperatura del campione. I parametri del trattamento a microonde sono riportati nella tabella seguente. Prima del trattamento, la GTR è stata mantenuta a temperatura ambiente.

**Table** Parameters of the Microwave Treatment

	Treatment time (min)	Heating rate (°C min <sup>-1</sup> )	Achieved temperature (°C)	Holding time at the maximum temperature (min)
Conventional microwave oven	8.5	~23 <sup>a</sup>	~220	0
Laboratory microwave oven	~30 (+ the holding time)	6	150-250	0, 1, 3, 5
	~15	12	200	0
	~9	18	200	0

Successivamente il dGTR è stato caratterizzato dall'estrazione di Soxhlet in toluene. Il tempo di prova è stato di 18 ore, durante il quale la frazione di gel insolubile è stata separata dalla frazione solubile del campione di gomma. Il contenuto di sol è un buon indicatore di processabilità, che è l'obiettivo finale della devulcanizzazione.

Al fine di valutare la possibilità di impiego del dGTR nelle gomme, sono state aggiunte diverse quantità di dGTR e GTR ai composti a base di SBR. Le percentuali dei composti di gomma sono mostrate nella tabella seguente. Gli ingredienti in gomma sono stati miscelati con un mulino a due rulli a 70 e 40°C (rullo anteriore e posteriore) e 26 e 20rpm (anteriore e posteriore), rispettivamente.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

Table The Rubber Compounds and Their Abbreviations (Values in phr)

Abbreviation	SBR	ZnO	Stearic acid	Carbon black	GTR_WJ	dGTR_WJ	MBTS	Sulfur
REF	100	3	2	60	0	0	1.5	2
GTR15	100	3	2	60	15	0	1.5	2
GTR30	100	3	2	60	30	0	1.5	2
GTR45	100	3	2	60	45	0	1.5	2
GTR60	100	3	2	60	60	0	1.5	2
dGTR15	100	3	2	60	0	15	1.5	2
dGTR30	100	3	2	60	0	30	1.5	2
dGTR45	100	3	2	60	0	45	1.5	2
dGTR60	100	3	2	60	0	60	1.5	2

I composti sono stati vulcanizzati da una pressa a caldo con una pressione applicata di 2,8MPa e una temperatura di 165°C. Le proprietà meccaniche di trazione dei composti sono state studiate secondo lo standard ISO 527 su una macchina di prova universale Zwick Z250 con una cella di carico da 20kN. I campioni di tipo 1 della norma DIN 53504 con una lunghezza di serraggio di 60mm sono stati caricati ad una velocità della traversa di 500mm/min. I test di strappo sono stati effettuati sulla stessa macchina di test e la velocità era conforme allo standard ASTM D624 (campione di tipo C), con una lunghezza di serraggio di 56mm. Entrambi i test sono stati eseguiti a temperatura ambiente. La deviazione media e standard della resistenza a trazione, resistenza allo strappo e allungamento alla rottura sono state determinate con cinque prove su ciascun provino.

Come esperimenti preliminari, entrambi i tipi di GTR sono stati trattati in un forno a microonde convenzionale a 650W senza agitazione, al fine di determinare il potenziale di GTR per la devulcanizzazione a microonde. Le temperature sono state misurate con una termocamera. I campioni con particelle di dimensioni superiori a 1mm non sono più stati esaminati poiché si sono accesi rapidamente entro i primi 30 secondi di trattamento. D'altra parte, è stato osservato un aumento costante della temperatura sia per GTR\_WJ con un intervallo di dimensioni delle particelle di 0-0,6mm e GTR\_M con un intervallo di dimensioni delle particelle di 0–1mm. Pertanto, quest'ultima tipologia è stata scelta per ulteriori studi.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

**Table** Microwave Devulcanization of GTR: Behavior and Temperature at the End of Treatment

Sample	Particle size (mm)	Time (s)			
		30	60	90	120
GTR_WJ	0-0.6	138	185	248	Ignition
GTR_M_0-1	0-1	145	190	Ignition	Ignition
GTR_M_1-2	1-2	Ignition			
GTR_M_2-4	2-4	Ignition			

I campioni GTR\_WJ e GTR\_M\_0-1 sono stati quindi trattati nello stesso forno a microonde convenzionale con agitazione costante. Dopo diversi tentativi di devulcanizzazione, sono stati impostati 8,5 minuti come tempo di trattamento, al fine di mantenere temperature inferiori a 248°C e quindi di evitare l'accensione. Il contenuto solubile dei campioni è stato determinato mediante estrazione di Soxhlet prima e dopo la devulcanizzazione e non è stata rilevata alcuna differenza significativa tra i due campioni. Tuttavia, il processo è stato più coerente e stabile nel caso di GTR\_WJ e durante quegli esperimenti è stato generato meno fumo. Di conseguenza, GTR\_WJ è stato scelto per ulteriori esperimenti di devulcanizzazione.

**Table** The Sol Fraction of GTRs before and after Treatment in the Conventional Microwave Oven

Sample	Sol fraction (%)
GTR_WJ	10.1 ± 0.4
GTR_M_0-1	7.1 ± 0.5
dGTR_WJ	24.6 ± 2.0
dGTR_M_0-1	22.0 ± 1.4

Il controllo del processo può essere migliorato utilizzando un dispositivo a microonde a temperatura controllata. Sono stati valutati gli effetti della velocità di riscaldamento, come impostare la temperatura massima, il tempo di mantenimento e il tipo di atmosfera sul contenuto solubile di dGTR e tali risultati sono riassunti nella tabella seguente. I parametri di devulcanizzazione sono stati impostati per rivelare la temperatura minima di devulcanizzazione efficiente e anche per ridurre al minimo il degrado delle principali catene polimeriche e la generazione di fumo. Per garantire



quest'ultimo, gli esperimenti sono stati ripetuti in atmosfera di azoto. I risultati hanno mostrato che la devulcanizzazione richiede alte temperature (circa 200°C), ma mantenere i campioni sopra i 200°C dopo il trattamento provocherebbe una diminuzione del contenuto di sol, indicando una devulcanizzazione inversa.

**Table** The Results of the Soxhlet Extraction before and after the Treatment of GTR\_WJ in the Laboratory Microwave Oven

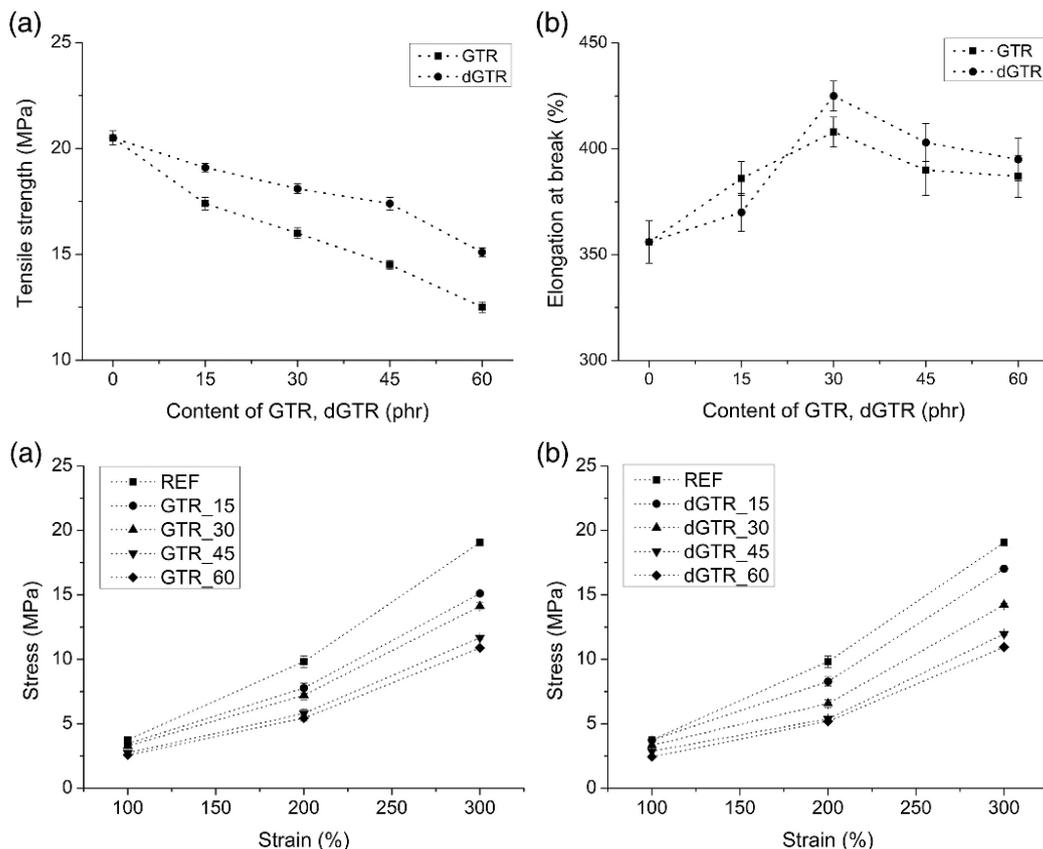
Sol content (%)										
Atmosphere		Air			Nitrogen			Air		
		Holding time (min)								
Heating rate (°C min <sup>-1</sup> )	Maximum temperature (°C)	0	1	3	5					
GTR_WJ		10.1 ± 0.3	10.2 ± 0.4	-	-	-	-	-	-	-
6	150	11.5 ± 0.4	10.6 ± 0.3	7.9 ± 0.5	10.7 ± 0.6	10.4 ± 0.5	9.3 ± 0.9	6.7 ± 0.7	9.9 ± 0.5	
6	170	11.8 ± 0.2	11.1 ± 0.3	11.0 ± 0.7	10.8 ± 0.3	9.4 ± 0.6	11.2 ± 0.6	6.7 ± 0.9	11.7 ± 0.3	
6	190	19.8 ± 0.6	12.5 ± 0.6	13.1 ± 0.5	11.0 ± 0.7	11.3 ± 0.4	11.9 ± 0.5	9.6 ± 0.5	10.1 ± 0.6	
6	200	21.2 ± 0.9	13.0 ± 1.2	11.8 ± 0.9	11.1 ± 0.5	13.4 ± 0.7	13.4 ± 1.0	16.5 ± 1.1	10.8 ± 0.8	
6	210	18.3 ± 1.2	12.9 ± 0.7	-	-	-	-	-	-	
6	230	21.5 ± 1.1	-	-	-	-	-	-	-	
6	250	18.4 ± 1.3	-	-	-	-	-	-	-	
12	200	10.5 ± 0.4	-	-	-	-	-	-	-	
18	200	10.9 ± 0.6	-	-	-	-	-	-	-	

Il processo è stato testato in azoto per studiare la devulcanizzazione di GTR senza reazioni di ossidazione. Come mostrato nella tabella sopra riportata, sono stati raggiunti contenuti di sol più piccoli in atmosfera di azoto e non vi sono cambiamenti significativi nella frazione di sol dei campioni trattati a diverse temperature.

Dopo aver riscaldato GTR, la temperatura massima è stata mantenuta per diverse durate (1, 3, 5 min). I risultati hanno rivelato che il tempo di mantenimento in un'atmosfera ossidativa, indipendentemente dalla sua durata, ha un effetto decrescente sul contenuto di sol. Nel caso di atmosfera inerte, non vi è alcun effetto significativo del tempo di mantenimento. In conclusione, il riscaldamento a microonde provoca la decomposizione parziale della matrice GTR e la sua velocità e la temperatura finale sono i fattori più importanti del processo. A velocità di riscaldamento più elevate, sono stati ottenuti contenuti di sol più bassi, il che può essere giustificato da tempi di trattamento ridotti e temperature del campione non uniformi, a causa della formazione di punti caldi.



Per quanto concerne le proprietà meccaniche è possibile affermare che la resistenza alla trazione è diminuita all'aumentare del contenuto di GTR e dGTR. Tuttavia, l'uso di dGTR può ridurre questo effetto. I campioni con un contenuto di dGTR a 45phr avevano la stessa resistenza alla trazione di quelli con un contenuto di GTR a 15phr. Ciò suggerisce che il trattamento a microonde ha migliorato l'adesione tra la matrice di gomma e le particelle di dGTR. Il contenuto aggiuntivo di GTR e dGTR ha avuto un effetto positivo sull'allungamento a valori di rottura dovuto all'aumento dei materiali di riempimento della quantità. Il valore massimo è stato raggiunto con 30phr di contenuto GTR e dGR.



Il grafico sopra riportato mostra le sollecitazioni a 100, 200 e 300% di allungamento. Le stesse tendenze possono essere osservate come nel caso della resistenza alla



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

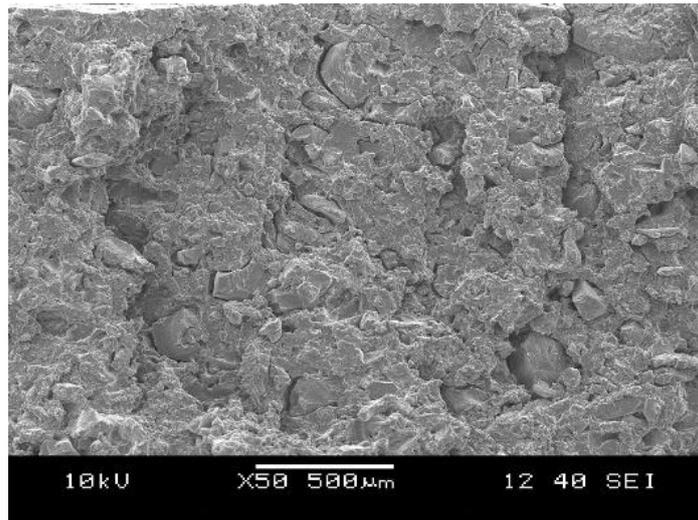
Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

trazione. Valori di sollecitazione più elevati sono stati osservati per i campioni con dGTR, rispetto alle loro controparti GTR, ma nessuno di questi valori di sollecitazione corrispondeva a quelli del campione di gomma di riferimento. La resistenza allo strappo è aumentata con l'aumentare del contenuto di GTR e dGTR, il che può essere giustificato dalla maggiore integrità strutturale delle particelle di GTR e dGTR, rispetto alla matrice di gomma di massa. Di conseguenza, ogni volta che una crepa raggiungeva una GTR dura, o particella dGTR, veniva costretta a cambiare la sua direzione di propagazione. Questa teoria è supportata dalla figura sottostante, in cui la fessura sul lato destro presenta uno schema a zig-zag attorno alle particelle GTR.



Sulla base degli esperimenti preliminari effettuati, è stato selezionato per la ricerca un campione di pneumatici per autocarri macinati a getto d'acqua (GTR\_WJ), poiché i campioni macinati meccanicamente, di particelle di dimensioni maggiori, erano più inclini all'accensione e alla generazione di fumo. Sono stati confrontati due dispositivi a microonde, un forno convenzionale a controllo di potenza e un forno a temperatura controllata. In quest'ultimo, la velocità di riscaldamento ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e i valori di temperatura massima erano regolabili. I risultati dell'estrazione di Soxhlet non hanno



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

rivelato differenze significative in termini di potere di devulcanizzazione tra i due forni. Tuttavia, il processo era più facile da controllare, gli esperimenti erano più ripetibili e la qualità del dGTR era più uniforme nel caso del forno a temperatura controllata. I risultati hanno mostrato che un'atmosfera inerte inibisce la generazione di materiale solubile. La temperatura di 200°C è stata individuata come temperatura di devulcanizzazione ottimale con una velocità di riscaldamento di 6°C\*min<sup>-1</sup>.

Sono stati anche preparati composti di gomma a base SBR con GTR e dGTR (GTR\_WJ e dGTR\_WJ, rispettivamente) e testato le loro proprietà fisiche e meccaniche. Entrambi i contenuti GTR e dGTR hanno avuto effetti acceleranti e ammorbidenti sulla polimerizzazione. I risultati della resistenza alla trazione hanno mostrato che dGTR ha avuto un impatto positivo sui valori rispetto ai campioni contenenti GTR. L'allungamento a rottura e la resistenza alla lacerazione aumentavano quando GTR e dGTR venivano incorporati nei composti a causa della quantità di additivi presenti in GTR e dGTR. Considerando che l'aggiunta di dGTR ha deteriorato le proprietà meccaniche della miscela di gomma di riferimento in misura minore, rispetto a GTR, si può prevedere che un trattamento a microonde completamente ottimizzato di GTR consentirebbe in futuro un contenuto di gomma riciclata ancora maggiore.



## 2.24 Devulcanizzazione termo-meccanica e riciclaggio dei rifiuti dell'industria della gomma [24]. Thermo-mechanical devulcanization and recycling of rubber industry waste.

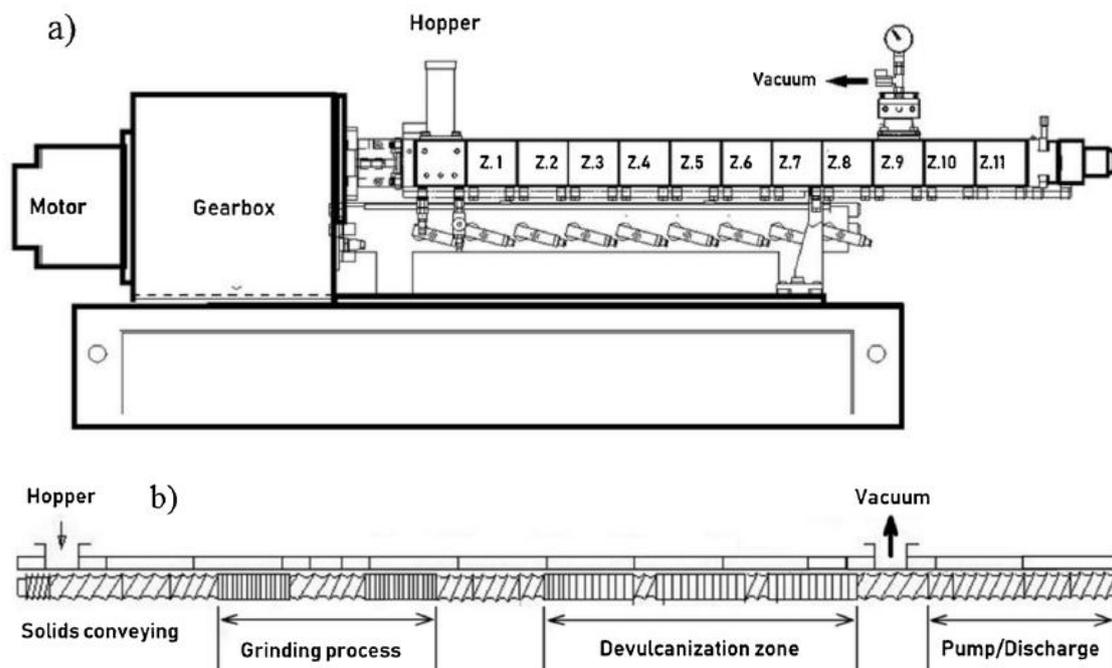
Questo lavoro è incentrato sul riciclaggio dei rifiuti dell'industria della gomma naturale mediante devulcanizzazione termo-meccanica. A tale scopo, sono stati condotti test in un estrusore bivate industriale, a diverse temperature da 80 a 220°C. L'estrusione è stata eseguita con un profilo a vite appositamente progettato per il processo di devulcanizzazione. L'entità e la qualità della devulcanizzazione sono state valutate attraverso le misurazioni della densità del reticolato, della frazione solubile e della viscosità di Mooney e utilizzando il diagramma di Horikx. I risultati hanno mostrato che è stato ottenuto un elevato grado di riciclato (circa 90%), indipendentemente dalla temperatura del cilindro. I campioni con la migliore qualità di devulcanizzazione, ovvero i campioni con un legame più selettivo alla scissione dello zolfo, sono risultati essere quelli trattati a una temperatura di ingresso inferiore.



La composizione della gomma è stata determinata mediante analisi termogravimetrica (TGA) secondo lo standard ASTM D6370-99. Un campione di circa 10mg è stato riscaldato da temperatura ambiente a 550°C, in atmosfera di azoto (N<sub>2</sub>). Quindi, è stato raffreddato a 300°C. L'atmosfera di spurgo è stata cambiata in aria e la gomma è stata nuovamente riscaldata a 800°C. Le velocità di riscaldamento erano di



10°C/min. La devulcanizzazione termo-meccanica di NR (Natural Rubber) è stata condotta in un estrusore bivate su larga scala, presentato schematicamente nella figura a) sotto riportata. La macchina menzionata è un estrusore semi-industriale utilizzato per devulcanizzare la gomma con una portata massima di 30kg/h. L' estrusione è stata eseguita con un profilo a vite di 28mm di diametro appositamente progettato per il riciclaggio della gomma. La figura b) illustra la geometria e la configurazione della vite. È diviso in tre zone: la prima parte è composta da elementi di trasporto e impastamento che preparano il materiale da devulcanizzare; la seconda parte è la zona centrale di devulcanizzazione seguita da un'estrazione sottovuoto e infine dallo scarico. Sono stati utilizzati elementi di trasporto di lunghezze e passi diversi per controllare la pressione durante il processo di estrusione. Sono stati usati elementi impastanti di diverse lunghezze, offset e angoli di inclinazione per controllare la qualità della gomma nell'estrusore.





Le temperature del cilindro utilizzate risultano 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200 e 220°C. In ogni test, la temperatura è stata fissata costante lungo le 11 zone del cilindro. I campioni devulcanizzati sono stati denominati dNR-X, dove X corrisponde alla temperatura. La velocità della vite dell'estrusore era di 240rpm, la velocità di avanzamento del materiale era di 5kg/h e la temperatura dello stampo era di 80°C. Tutti i parametri menzionati sono rimasti costanti durante le prove. Otto materiali sono stati ottenuti dopo il processo di devulcanizzazione. Tre di questi materiali devulcanizzati a basse, medie e alte temperature, ovvero dNR-100, dNR-160 e dNR-220, sono stati successivamente rivulcanizzati.

Formulation for revulcanizing the devulcanized rubber.

Material	Devulcanized NR (phr)			Components (phr)			
	dNR-100	dNR-160	dNR-220	Stearic Acid	ZnO	CBS <sup>a</sup>	S
dNRv-100	100	0	0	2	4	1.5	1.5
dNRv-160	0	100	0	2	4	1.5	1.5
dNRv-220	0	0	100	2	4	1.5	1.5

Il materiale che presenta le migliori proprietà meccaniche (dNR100) è stato aggiunto alla gomma vergine, in quantità del 5, 10 e 20% in peso.

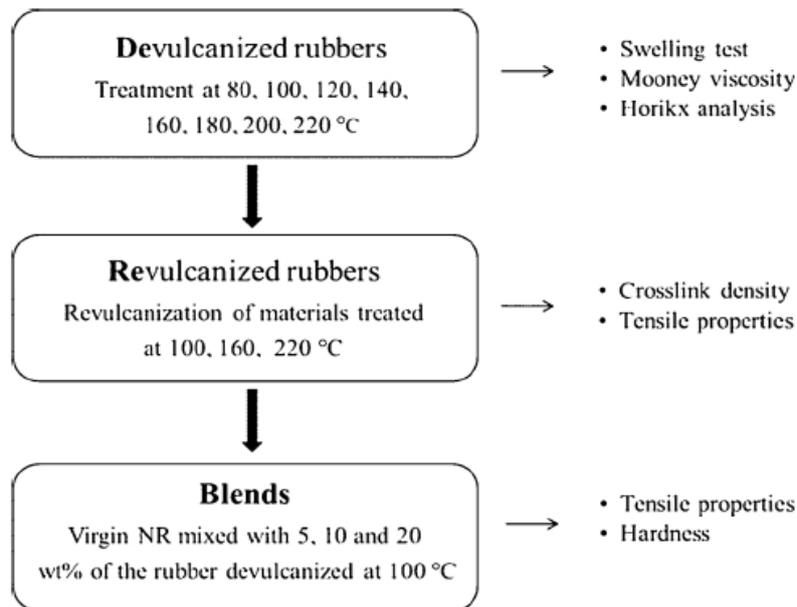
Formulation for revulcanizing the dNR-100/virgin NR blends.

Material	Components					
	Virgin NR (wt%)	dNR-100 (wt%)	Stearic Acid (phr)	ZnO (phr)	CBS <sup>a</sup> (phr)	S (phr)
Virgin NR	100	0	2	4	1.5	1.5
dNR-100(5)	95	5	2	4	1.5	1.5
dNR-100(10)	90	10	2	4	1.5	1.5
dNR-100(20)	80	20	2	4	1.5	1.5

I campioni sono stati miscelati e rivulcanizzati per 5 minuti, a 150MPa e 160°C, in uno stampo 150\*200\*2mm<sup>3</sup>. In questo processo di rivulcanizzazione, è stata utilizzata la stessa quantità di zolfo e acceleratore (CBS), che provoca la formazione di legami di zolfo con lunghezze diverse, vale a dire collegamenti mono, di- e poli-zolfo. Le formulazioni menzionate potrebbero essere utilizzate in applicazioni reali senza alcuna



modifica. I materiali ottenuti sono stati denominati dNRv-X, dove X corrisponde alla temperatura di devulcanizzazione. Una rappresentazione schematica della procedura sperimentale condotta in questo lavoro è mostrata nel grafico seguente.



Il grado di devulcanizzazione è stato valutato dal test di rigonfiamento, dopo il processo di estrazione in un estrattore Soxhlet . L'estrazione è stata eseguita con acetone per 16 ore, secondo la norma ASTM D297-02. Dopo l'essiccazione, il campione è stato pesato ( $m_i$ ) e gonfiato in toluene , a temperatura ambiente, per 72h, con solvente rinfrescante ogni 24h, secondo la norma ASTM D 6814-02. Il campione gonfio è stato pesato ( $m_t$ ) e quindi essiccato in un forno, a 70°C. Infine, il campione secco è stato ponderato ( $m_d$ ). La frazione solubile è stata ottenuta tramite la formula:

$$\%S = \frac{m_t - m_d}{m_i} \times 100$$

La densità della gomma ( $\rho_r$ ) è stata valutata mediante la procedura di pesatura idrostatica . Il campione è stato pesato in aria ( $m_{aria}$ ) e pesato di nuovo mentre era immerso in metanolo ( $m_{metanolo}$ ), quindi la densità è stata calcolata:



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

$$\rho_r = \rho_{\text{methanol}} \times \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{air}} - m_{\text{methanol}}}$$

dove  $\rho_{\text{methanol}}$  è la densità del metanolo a temperatura ambiente. Il grado di devulcanizzazione di ciascun campione è stato calcolato utilizzando la seguente equazione:

$$\%Devulc. = \left[ 1 - \frac{v_f}{v_i} \right] \times 100$$

dove  $v_i$  e  $v_f$  sono, rispettivamente, le densità del reticolato della gomma prima e dopo la devulcanizzazione. L'analisi della diminuzione della densità del reticolato (crosslink) e della variazione della frazione solubile è stata effettuata utilizzando il diagramma di Horikx. In questo diagramma la diminuzione della densità del reticolato è correlata alla quantità di frazione solubile nella gomma, in modo tale che sia il grado che la qualità della devulcanizzazione, nel senso di reticolazione rispetto alla scissione della catena principale, possano essere dedotti qualitativamente. La viscosità della gomma devulcanizzata è stata misurata con un viscosimetro Mooney MV2000 di Alpha Technologies, secondo lo standard ASTM D1646. Il test consiste nella rotazione lenta e continua di un disco in una camera riscaldata riempita di gomma, per un determinato tempo. La resistenza a questa rotazione indotta dalla gomma viene misurata, in unità di coppia arbitrarie, come la viscosità Mooney del materiale testato. In questo studio i campioni sono stati preriscaldati per 1 minuto e la viscosità è stata misurata dopo 4 minuti di test, a 100°C. I risultati sono presentati come ML (1+4) 100°C. La durezza è stata misurata per i materiali dNR-100 (5), dNR-100 (10), dNR-100 (20), ottenuti mescolando il NR devulcanizzato con il NR vergine. I test sono stati eseguiti con un durometro digitale Sama Tools SA6610A, secondo la norma ISO 7619-1:2010. Sono state eseguite prove di trazione sulle gomme rivulcanizzate, secondo lo standard ISO-37, utilizzando una macchina di trazione dotata di una cella di carico da 5kN, a temperatura ambiente. Sono stati utilizzati campioni di spessore 2mm. La velocità della



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

traversa era di 500 mm/min e la deformazione è stata misurata con un estensimetro, durante la prova. Quando una gomma è sottoposta a sforzi di taglio, l'attrito prodotto tra le sue catene dissipa una parte dell'energia totale ricevuta sotto forma di calore, il che si traduce in un aumento della temperatura locale noto come fenomeno autoriscaldante. Per valutare qualitativamente questo fenomeno nel processo di devulcanizzazione, la temperatura della gomma devulcanizzata è stata misurata all'uscita della matrice di estrusione. I risultati sono riportati, in funzione della temperatura del cilindro, nella figura seguente. E' possibile evidenziare che la temperatura del devulcanizzato diminuisce linearmente da 155°C a 113°C quando la temperatura del cilindro aumenta da 80°C a 220°C, con una rottura della pendenza alla temperatura della canna di 140°C. La pendenza della curva al di sotto di questo punto di soglia è circa 3,5 volte maggiore della pendenza visualizzata a temperature della canna superiori a 140°C. Questo risultato suggerisce che il fenomeno di autoriscaldamento si verifica a tutte le temperature di ingresso e che i suoi effetti aumentano rapidamente al diminuire della temperatura della canna, nell'intervallo tra 80°C e 140°C. Questa crescita è meno significativa per temperature di ingresso più elevate (>140°C). Il fenomeno autoriscaldante deriva principalmente dall'attrito tra le macromolecole di gomma. Ci si potrebbe aspettare che l'aumento della temperatura del cilindro di ingresso riduca gli entanglement tra le macromolecole e faciliti la loro mobilità, e quindi diminuisca l'attrito e l'autoriscaldamento. L'andamento di questa riduzione è meno significativo oltre il valore di soglia della temperatura di ingresso di 140°C. In realtà, la temperatura media della gomma durante il trattamento di devulcanizzazione potrebbe essere considerata come un equilibrio tra la temperatura del cilindro e la temperatura indotta dall'autoriscaldamento del materiale.

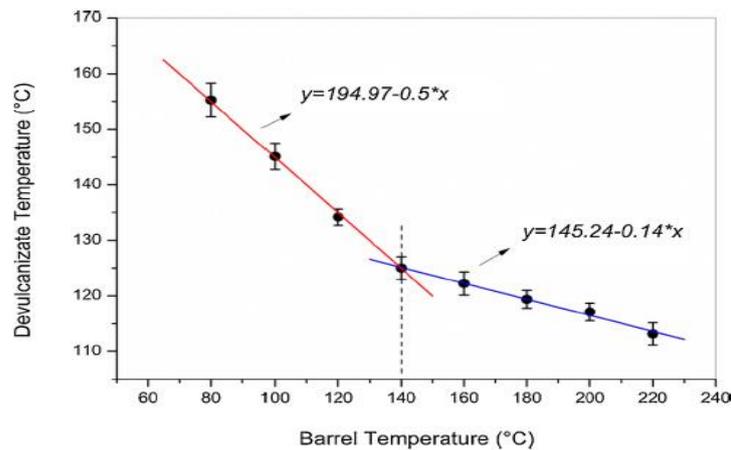


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E INDUSTRIALE**  
Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448

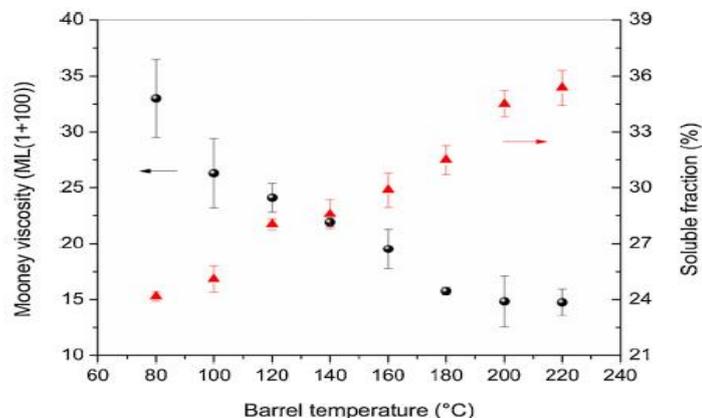


**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250



La viscosità della gomma Mooney può essere misurata facilmente e rapidamente ed è ovviamente correlata alla configurazione di rete del materiale. Un'alta viscosità limita la lavorazione della gomma in una forma precisa, mentre una viscosità molto bassa ostacola la lavorazione. La figura seguente mostra che la viscosità Mooney del NR devulcanizzato diminuisce fortemente quando la temperatura del cilindro aumenta fino a 180°C e rimane quasi costante per temperature più elevate. Va notato che più bassi sono i valori di viscosità Mooney della gomma trattata, maggiore è il numero di legami rotti durante il processo di devulcanizzazione della gomma degli pneumatici da terra in un estrusore bivate. Tuttavia, questo parametro non può dare un'idea della qualità del trattamento di devulcanizzazione eseguito.





Per comprendere meglio i cambiamenti nella struttura della gomma di dNRv-100, dNRv-160 e dNRv-220, indotti dai processi di devulcanizzazione e rivulcanizzazione, sono state valutate le densità del reticolato e le frazioni solubili di questi materiali. I risultati con la loro deviazione standard corrispondente sono mostrati nella tabella seguente. La maggiore densità del reticolato del dNRv-100 indica la migliore capacità di questo materiale di essere rivulcanizzato, fatto che potrebbe essere associato a una probabile conservazione di lunghe catene polimeriche durante il trattamento di devulcanizzazione. Inoltre, l'aumento della frazione solubile con temperature di devulcanizzazione più elevate indica l'aumento della quantità di composti a basso peso molecolare, il che suggerisce un aumento della degradazione della gomma quando aumenta la temperatura di ingresso. Il modulo E al 100% di deformazione (M 100%), stress alla rottura e allungamento alla rottura di dNRv-100, dNRv-160 e dNRv-220 sono presentati in tabella. In conformità con le variazioni della densità del reticolato, le proprietà meccaniche di questi materiali diminuiscono all'aumentare della temperatura del cilindro. Le proprietà meccaniche più elevate sono state ottenute per il rivulcanizzato prodotto con la gomma devulcanizzata a 100°C vale a dire la condizione che favorisce l'auto riscaldamento del materiale. Pertanto, le proprietà meccaniche dei materiali rivulcanizzati suggeriscono che dNR-100 è il miglior materiale devulcanizzato da miscelare con gomma vergine.

Crosslink density, soluble fraction and mechanical properties of the revulcanized materials.

Material/ Property	Soluble fraction [%]	Crosslink density [ $\times 10^{-4}$ mol/cm <sup>3</sup> ]	M 100% [MPa]	Stress at break [MPa]	Elongation at break [%]
dNRv-100	4.57 ± 0.31	2.325 ± 0.026	1.25 ± 0.03	11.00 ± 0.29	518 ± 8
dNRv-160	5.73 ± 0.06	2.059 ± 0.040	1.11 ± 0.01	10.20 ± 0.49	488 ± 11
dNRv-220	7.55 ± 0.58	1.812 ± 0.029	1.06 ± 0.04	8.87 ± 0.08	481 ± 13

La gomma devulcanizzata con alto grado e migliore qualità di devulcanizzazione, dNR-100, è stata miscelata con NR vergine, in diverse quantità come indicato nella tabella.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

#### Mechanical properties of virgin rubber/recycled rubber blends.

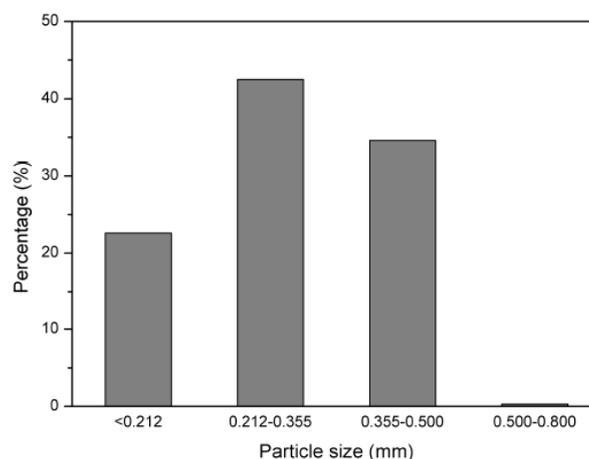
Material/Property	M 100%	Stress at break [MPa]	Elongation at break [%]	Hardness Shore A
Virgin NR	2.3 ± 0.2	28.8 ± 0.7	643 ± 8	60 ± 1
dNR-100(5)	2.1 ± 0.1	27.1 ± 0.6	628 ± 15	60 ± 2
dNR-100(10)	2.0 ± 0.1	28.0 ± 0.8	655 ± 17	59 ± 1
dNR-100(20)	1.8 ± 0.2	25.3 ± 0.5	648 ± 9	57 ± 1

I risultati dei test di trazione delle miscele sono presentati. Si può vedere che il modulo di rigidità del materiale diminuisce all'aumentare della quantità di gomma devulcanizzata, il che significa che le miscele diventano più duttili con il contenuto di gomma devulcanizzata. Inoltre, per il 5 e il 10% in peso di gomma riciclata, la riduzione dello stress a rottura delle miscele è rispettivamente di circa il 6% e il 3%. Tuttavia, quando questa quantità aumenta al 20% in peso, la riduzione dello stress a rottura è più pronunciata, circa del 14%. La diminuzione di questa proprietà è stata attribuita alla reticolazione iniziale del NR devulcanizzato, che ha indotto una scarsa compatibilità tra le gomme vergini e devulcanizzate, e la possibile presenza di catene polimeriche corte nel NR devulcanizzato che riduce la trasmissione dello stress. L'allungamento alla rottura non è stato influenzato dall'incorporazione della gomma devulcanizzata nella NR vergine, suggerendo che l'allungamento globale del materiale non è stato alterato dai cambiamenti locali nella rete macromolecolare 3D prodotta dalla presenza del NR riciclato. La durezza superficiale delle miscele non è cambiata sensibilmente dall'aggiunta di gomma riciclata nel NR vergine. Infine, si può concludere dai risultati di cui sopra che i rifiuti dell'industria della gomma possono essere devulcanizzati e reintrodotti nella produzione senza influire notevolmente sulla qualità dei materiali finali.



## **2.25 Effetti sinergici della plastificazione del bitume e del trattamento a microonde sulla devulcanizzazione e breve termine degli pneumatici da strada [25]. Synergistic of bitumen plasticization and microwave treatment on short term devulcanization of ground tire rubber.**

La gomma per pneumatici da strada (GTR) è stata modificata chimicamente con bitume stradale 160/220 e successivamente trattata mediante radiazione a microonde. L'impatto combinato del contenuto di bitume 160/220 e del trattamento a microonde sulla devulcanizzazione a breve termine della GTR è stato studiato mediante termocamera, spettrometria a fluorescenza a raggi X dispersivi in lunghezza d'onda (WD-XRF), spazio di testa statico e spettrometria di gas cromatografia-massa (SHS- GC-MS), analisi termogravimetrica combinata con spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (TGA-FTIR), reometro a disco oscillante e misure di proprietà meccaniche statiche. Il GTR è stato ottenuto dalla rettifica ambientale di pneumatici usati (mix di pneumatici per autovetture e per autocarri). La distribuzione granulometrica del GTR usato è presentata nel grafico seguente).



Al fine di migliorare la devulcanizzazione mecanochimica, la GTR è stata modificata con un contenuto variabile di bitume (nell'intervallo: 0–2,5phr) come plastificante



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

reattivo. Il trattamento meccanochimico a bassa temperatura di GTR è stato eseguito utilizzando forze di taglio elevate (gap ridotto) per 10 minuti. Sono state utilizzate le seguenti impostazioni del mulino a due rulli: temperatura ambiente, attrito pari a 1,08 e la larghezza del gap variava tra 0,2 e 3mm. Il trattamento meccanochimico di GTR consente la formazione di fogli a spessore costante (3mm). I fogli ottenuti sono stati tagliati in campioni circolari con peso costante (65g), che sono stati posti direttamente sul tavolo girevole e successivamente trattati con radiazione a microonde utilizzando un forno a microonde domestico. La potenza del forno è stata impostata a 800W. Indagini preliminari hanno dimostrato che il campione di riferimento (GTR senza bitume) non può essere trattato con microonde in queste condizioni per un periodo superiore a 120s, altrimenti il materiale risulta bruciato. L'accensione può essere correlata all'evaporazione di composti molecolari bassi e alla loro infiammazione. L'energia specifica per microonde  $E$  (Wh/kg) durante il trattamento a microonde può essere stimato dall'equazione:

$$E = \frac{P \times t}{m}$$

dove: P=potenza di microonde (W), t=tempo di radiazione (h) e m=peso del campione (kg). Sulla base dei risultati delle indagini preliminari, per tutti i campioni studiati si è ritenuto che la potenza delle microonde (P=800W) e il tempo di radiazione (t=120s) fossero costanti. Queste impostazioni hanno comportato un'energia specifica a microonde ricevuta pari a 410W/kg. I campioni sono stati codificati come GTR+YB-MW, dove Y indica contenuto di bitume 160/220 (B). Ad esempio, GTR+2.5B-MW è un campione di GTR modificato con 2,5phr di bitume 160/220, che è stato successivamente trattato a microonde. Il GTR senza precedente modifica del bitume ed elaborato nelle stesse condizioni è stato usato come campione di riferimento e codificato come GTR-MW. Questi campioni sono stati studiati dalla termocamera, dalla spettrometria di fluorescenza a raggi X dispersiva in lunghezza d'onda (WD-XRF), dallo spazio di testa statico e dalla spettrometria di gas cromatografia-massa (SHS-GC-MS)



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

e dall'analisi termogravimetrica combinata con la spettroscopia infrarossa con trasformata di Fourier (TGA-FTIR). Al fine di valutare le proprietà meccaniche del prodotto finale, è stato eseguito il processo di vulcanizzazione. Al fine di determinare l'impatto combinato della plastificazione del bitume e del trattamento a microonde sul comportamento di indurimento e le proprietà prestazionali di GTR dopo la devulcanizzazione a breve termine indotta da microonde, i campioni ottenuti sono stati miscelati con un sistema di indurimento allo zolfo usando un mulino a due rulli. Per tutti i campioni è stato utilizzato lo stesso sistema di polimerizzazione. La composizione in parti per cento di gomma (phr) era: acido stearico 1.0; ossido di zinco 2.5; TBBS (N-terz-butil-2-benzotiazolo solfenamide) 0,35; zolfo 1.5. I campioni sono stati modellati in fogli con uno spessore di 2mm e quindi polimerizzati in una pressa elettrica riscaldata a 150°C a una pressione di 4,9MPa per il tempo di vulcanizzazione ottimale ( $t=90$ ) determinato da un reometro a disco oscillante secondo lo standard ISO 3417. Il contenuto degli elementi nel GTR trattato a microonde è stato determinato mediante spettrometria di fluorescenza a raggi X dispersiva in lunghezza d'onda (WD-XRF) utilizzando uno spettrometro. I campioni esaminati sono stati messi in piatti per studi in polvere su un foglio con spessore 4 $\mu$ m. Le misurazioni sono state eseguite in atmosfera di elio. I composti organici volatili (COV) emessi dal GTR rigenerato sono stati determinati usando. Il processo di polimerizzazione dei campioni GTR rigenerati è stato studiato a 150°C, utilizzando un reometro con un rotore oscillante secondo ISO 3417. L'angolo di oscillazione era di 3 ° e l'intervallo di coppia 0–100dNm. I valori dell'indice di tasso di guarigione sono stati calcolati secondo l'equazione.

$$CRI = \frac{100}{t_{90} - t_2}$$

dove:  $t_{90}$ =tempo massimo di vulcanizzazione, min;  $t_2$ =scorch time, min.

Al fine di determinare la resistenza all'invecchiamento dei vulcanizzati studiati a temperature elevate, è stato determinato il parametro  $R_{300}$ .  $R_{300}$  definisce il grado di



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

inversione percentuale dopo un periodo di 300s calcolato dal momento del raggiungimento della coppia massima ( $M_H$ ).  $R_{300}$  è stato calcolato secondo l'equazione.

$$R_{300} = \frac{M_H - M_{300s}}{M_H} \times 100\%$$

ove:  $M_H$ =coppia massima;  $M_{300s}$ =coppia di 300s dopo la coppia massima.

La resistenza a trazione, l'allungamento a rottura e il modulo al 100% di allungamento ( $M_{100}$ ) sono stati stimati secondo ISO37. I test di trazione sono stati eseguiti sulla macchina a una velocità costante di 500mm/min. Le misure di estensione diretta sono state condotte periodicamente utilizzando un estensimetro con bracci sensore. I risultati riportati derivano da cinque misurazioni per ciascun campione.

La figura seguente mostra la distribuzione della temperatura in GTR dopo il trattamento a microonde in funzione del contenuto di bitume 160/220. I risultati determinati utilizzando una termocamera a infrarossi e la perdita di peso dei campioni dopo il trattamento con MW sono riassunti nella tabella successiva. È stato osservato che le temperature massime e medie del GTR rigenerato diminuiscono gradualmente con un contenuto di bitume più elevato. Rispetto al campione GTR-MW, l'applicazione di 2,5phr di bitume 160/220 nel campione GTR+2,5B-MW ha causato una diminuzione della temperatura massima e della temperatura media di 89,6°C e 35,1°C, rispettivamente. Questo fenomeno è correlato al minor contenuto di nerofumo nei materiali studiati a causa della parziale sostituzione del GTR con bitume, che influenza l'efficienza dell'effetto di polarizzazione Maxwell-Wagner. I risultati della distribuzione della temperatura indicano anche che durante il trattamento MW il bitume agisce da isolante e protegge il GTR dall'ossidazione e dall'accensione incontrollate, il che ha portato a valori di perdita di peso dopo il trattamento MW (per circa il 62%) inferiori rispetto al campione GTR-MW (l'eccezione era il campione con la più piccola quantità di bitume).



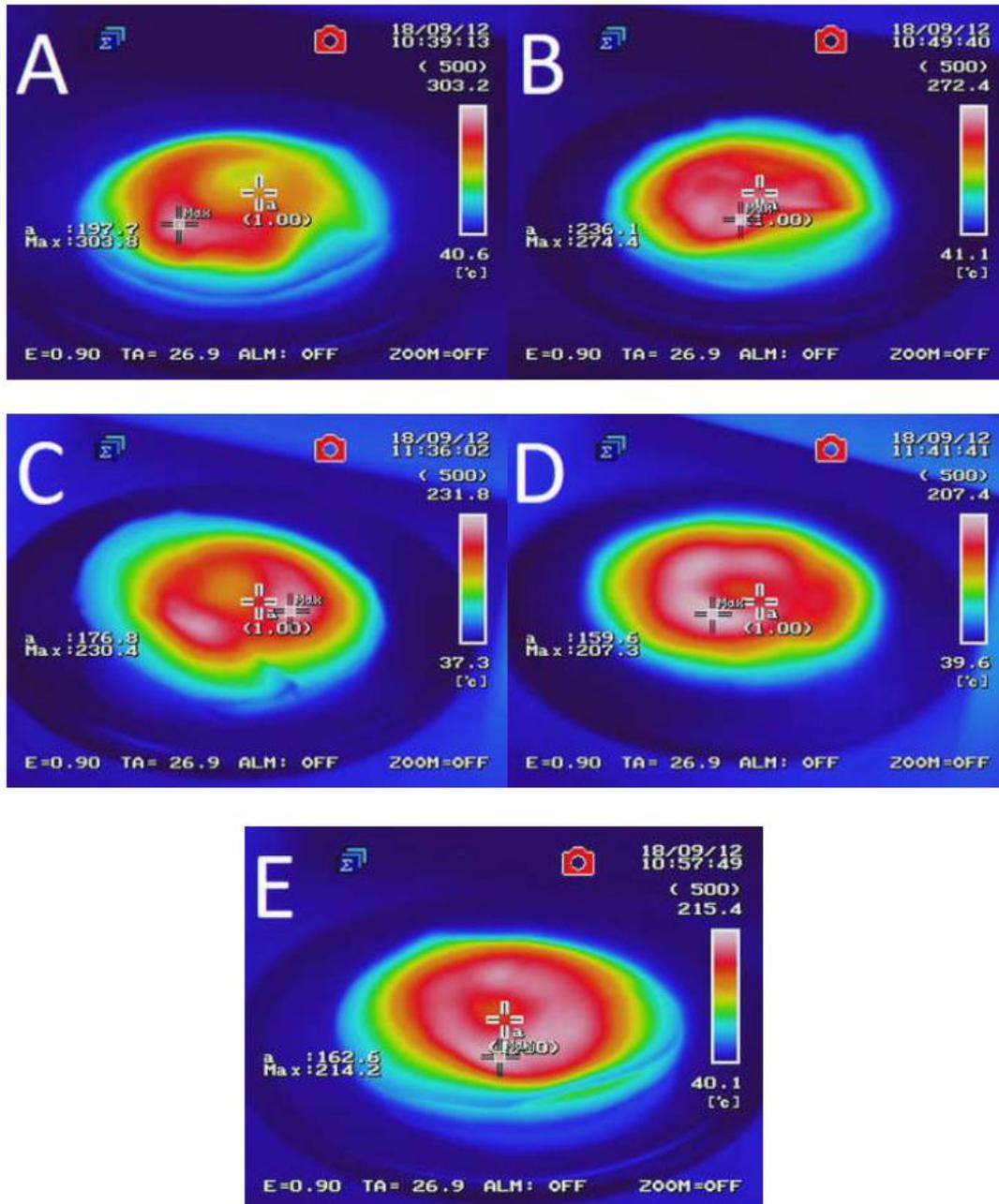
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250



**Figure** Temperature distribution measured with a thermal camera for sample: (A) GTR-MW; (B) GTR+0.25B-MW; (C) GTR+0.5B-MW; (D) GTR+1.0B-MW; and (E) GTR+2.5B-MW.



Item	Methodology	GTR-MW	GTR+0.25B-MW	GTR+0.5B-MW	GTR+1.0B-MW	GTR+2.5B-MW
Weight loss after MW treatment (%)	Analytical electronic balance	0.59	0.53	0.38	0.36	0.37
Average temperature of GTR after MW treatment (°C)	Thermal camera	197.7	236.1	176.8	159.6	162.6
Maximal temperature of GTR after MW treatment (°C)		303.8	274.4	230.4	207.3	214.2

**Table** Characterization of studied samples after MW treatment.

L'analisi elementare dei materiali studiati è stata eseguita utilizzando la spettrometria a fluorescenza a raggi X dispersiva in lunghezza d'onda (WD-XRF). Questo metodo non distruttivo consente una determinazione rapida e quantitativa del contenuto di silicio (Si), zolfo (S), zinco (Zn), calcio (Ca), magnesio (Mg), alluminio (Al) e ferro (Fe) in composti di gomma. Numerosi studi recenti hanno confermato che il segnale più intenso della spettrometria a fluorescenza a raggi X corrisponde allo zinco ed è correlato alla sua alta concentrazione in GTR. Nel caso studiato l'intervallo è compreso tra 1,22 e 2,33% in peso. È stato notato che la concentrazione di Zn è diminuita significativamente dopo il trattamento con MW rispetto alla GTR non trattata. Ciò potrebbe essere spiegato dalla decomposizione termica parziale dello stearato di zinco (attivatore usato durante la mescola della gomma) presente sulla superficie della gomma vulcanizzata [31], che, secondo la letteratura, si verifica a circa 250°C.

Un altro segnale forte rilevato da WD-XRF è legato allo zolfo, comunemente usato come agente indurente nei composti di gomma. I risultati hanno mostrato che la concentrazione di zolfo nei campioni studiati era compresa tra: 1,33–2,16% in peso. Il valore più basso è stato determinato per il campione GTR-MW, mentre il più alto è stato trovato nel caso del campione con 2,5phr di bitume (codificato come GTR+2.5B-MW). Lo zolfo è responsabile della formazione di legami reticolanti durante la vulcanizzazione. Pertanto, il suo contenuto potrebbe fornire alcune informazioni sulla densità del collegamento incrociato dei campioni studiati. Sulla base di questa ipotesi,



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

il valore del contenuto di zolfo indica che la scissione dei legami solfuro reticolanti si verifica più efficiente per il campione GTR-MW rispetto al campione GTR+2,5B-MW. Le misurazioni ottenute dal reometro a disco oscillante discusso in seguito sembrano confermare questa affermazione. Un maggiore contenuto di zolfo nel caso di campioni di GTR modificati con bitume potrebbe anche essere spiegato da derivati dello zolfo (come idrogeno solforato, disolfuro di carbonio, ecc.) presenti nel bitume. Il contenuto di silicio determinato da WD-XRF era compreso tra 1,72 e 2,90% in peso, che corrisponde alla presenza di silice, comunemente usata come riempitivo incorporato negli pneumatici per ridurre la resistenza al rotolamento. Inoltre, l'analisi WD-XRF ha rilevato Ca=0,38-0,62% in peso, Al=0,07-0,14% in peso, Mg=0,06-0,09% in peso e Fe=0,04-0,14% in peso. È stato scoperto che il trattamento a microonde di GTR non ha influenzato il contenuto di Si, Ca, Al e Mg, mentre la concentrazione di Fe è diminuita significativamente. Ciò potrebbe essere correlato all'ossidazione parziale del ferro supportata dal trattamento a microonde. Come si è potuto osservare, la plasticizzazione del bitume di GTR ha comportato un contenuto più elevato di Si, Ca, Al, Mg, Fe nel campione GTR+2,5B-MW rispetto al campione GTR-MW o GTR non trattato. Questo fenomeno può essere spiegato dalla possibile migrazione di silice e altre particelle inorganiche nella superficie GTR a causa della maggiore mobilità delle catene polimeriche derivante dal plastificante combinato a base di bitume da impatto e dal trattamento a microonde. Inoltre, va detto che questi elementi possono anche essere presenti nel bitume.

Element (wt %)	Methodology	Untreated GTR	GTR-MW	GTR+0.25B-MW	GTR+0.5B-MW	GTR+1.0B-MW	GTR+2.5B-MW
Si		1.72	1.88	2.66	2.66	2.55	2.90
S		1.91	1.33	1.97	1.86	1.91	2.16
Zn		2.33	1.12	1.55	1.58	1.65	1.68
Ca	WD-XRF	0.38	0.40	0.62	0.58	0.61	0.62
Al		0.07	0.08	0.1	0.12	0.12	0.14
Mg		0.06	0.06	0.07	0.08	0.06	0.09
Fe		0.14	0.04	0.05	0.05	0.05	0.07

**Table** WD-XRF analysis for studied samples



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

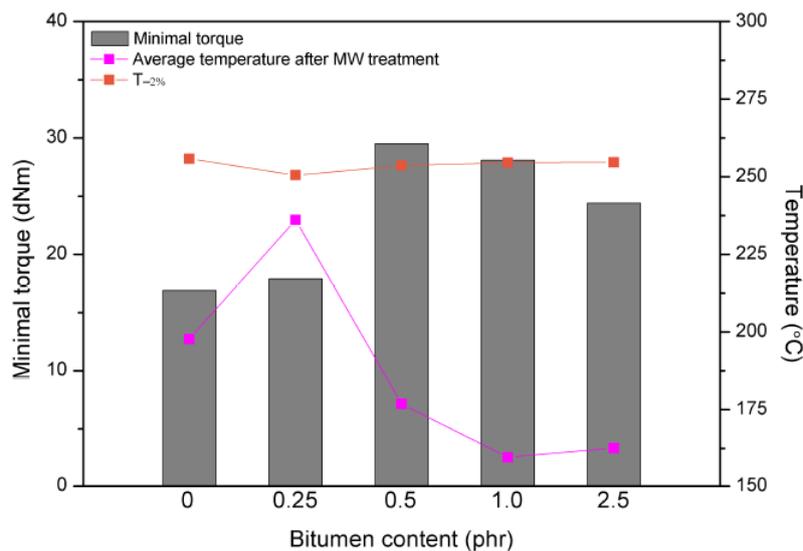
Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

Durante ulteriori studi, si è deciso di stimare l'impatto del contenuto di plastificante bituminoso sull'emissione di composti organici volatili (COV) durante il trattamento con MW. Le condizioni di misurazione applicate consentono la determinazione di sette composti: acetone (1,5-2,5mg/kg), metacroleina (0,5-0,9mg/kg), 2-metilfurano (0,6-1,3mg/kg), metilvinilchetone (0,9-1,6mg/kg), metilisobutilchetone (3,9–8,3mg/kg), cicloesanone (1,6–2,4mg/kg) e benzotiazolo (6,5–7,9mg/kg). Indipendentemente dalle condizioni di trattamento con GTR, il metilisobutilchetone e il benzotiazolo sono stati determinati alla massima concentrazione. Il benzotiazolo è la struttura parziale degli acceleratori di vulcanizzazione utilizzati durante la produzione di composti di gomma. Il rilevamento del benzotiazolo corrisponde alla presenza di un sistema di indurimento non reagito o alla scissione di legami reticolanti al solfuro presentati in GTR. La presenza di chetoni nella GTR rigenerata indica la sua parziale ossidazione durante il trattamento a microonde. L'effetto del contenuto di plastificante bituminoso sulle caratteristiche di vulcanizzazione del GTR trattato a microonde è mostrato nella tabella seguente. Si è riscontrato che i campioni GTR-MW e GTR+0,25B-MW erano caratterizzati dal valore di coppia minima ( $M_L$ ) più basso, rispettivamente 16,9dNm e 17,9dNm. Questi risultati confermano che il trattamento a microonde di GTR migliora la lavorazione ( $M_L$  è fortemente correlata alla viscosità del composto di gomma) della gomma rigenerata ottenuta. Ciò è dovuto alle alte temperature generate in questi campioni dal trattamento a microonde (temperatura massima rispettivamente: 303,8°C e 274,4°C), che inducono la scissione dei legami di reticolazione e causano un parziale degrado delle catene principali del polimero. L'aggiunta di 0,5phr di bitume in GTR (campione GTR+0,5B-MW) ha determinato un aumento significativo di  $M_L$ , circa il 40% rispetto al campione GTR+0,25B-MW. D'altra parte, l'applicazione di un contenuto di bitume più elevato causa una diminuzione di  $M_L$ , il che conferma che si verifica l'effetto di plastificazione di GTR da bitume.



Curing Characteristics at 150 °C	GTR-MW	GTR+0.25B-MW	GTR+0.5B-MW	GTR+1.0B-MW	GTR+2.5B-MW
$M_L$ (dNm)	16.9	17.9	29.5	28.1	24.4
$M_H$ (dNm)	40.9	40.4	51.0	48.9	46.0
$\Delta M$ ( $M_H - M_L$ ) (dNm)	24	22.5	21.5	20.8	21.6
$t_2$ (min)	2.5	2.6	2.5	2.5	2.5
$t_{90}$ (min)	11.6	11.2	11.5	11.6	12.3
CRI ( $\text{min}^{-1}$ )	10.9	11.6	11.1	11.0	10.2
$R_{300}$ (%)	0.3	0.1	0.1	0.3	0.5

Per una migliore comprensione degli effetti sinergici della plastificazione del bitume e del trattamento a microonde sulla devulcanizzazione a breve termine della GTR, la relazione tra coppia minima, la temperatura media della GTR dopo il trattamento MW e  $T_{-2\%}$  determinata dalla TGA in funzione del contenuto di bitume. Si potrebbe notare che un contenuto più elevato di bitume (superiore a 0,25phr) ha comportato una diminuzione della coppia minima e della temperatura media di GTR, mentre  $T_{-2\%}$  dopo il trattamento MW appare aumentato. Questi risultati combinati indicano che con alto contenuto di bitume l'effetto di plastificazione di GTR è prevalente rispetto alle conseguenze del trattamento a microonde. In questo caso, il bitume che funge da plastificante preserva l'ossidazione del GTR durante la radiazione a microonde e contemporaneamente migliora il trattamento del GTR rigenerato.





UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

La coppia massima corrisponde alla rigidità e al modulo di taglio dei campioni vulcanizzati e l'incremento della coppia ( $\Delta M$ ) è correlato alla loro densità del legame incrociato. I risultati ottenuti hanno mostrato che i campioni con un più alto contenuto di bitume hanno una maggiore rigidità, il che conferma che per questi campioni il trattamento a microonde ha avuto meno influenza rispetto al campione GTR+0,25B-MW caratterizzato da un bassissimo contenuto di bitume. D'altra parte, il tempo di bruciatura ( $t_2$ ), il tempo di polimerizzazione ottimale ( $t_{90}$ ), l'indice di velocità di polimerizzazione (CRI), il grado di inversione ( $R_{300}$ ) e l'incremento di coppia ( $\Delta M$ ) di tutti i campioni studiati erano piuttosto simili, alcune lievi differenze potrebbe essere spiegato dalla complessa composizione di GTR prodotta da pneumatici di scarto.

Sono stati studiati gli effetti sinergici della plastificazione del bitume e del trattamento a microonde sulla devulcanizzazione a breve termine della GTR e le proprietà della struttura della GTR rigenerata ottenuta. I risultati ottenuti hanno confermato che la plastificazione bituminosa di GTR influenza l'efficienza del trattamento a microonde e, di conseguenza, il corso di devulcanizzazione a breve termine. È stato scoperto che durante il trattamento con MW il bitume funge da isolante, proteggendo il GTR dall'ossidazione e dall'accensione incontrollate. Inoltre, il bitume come plastificante ha un impatto benefico sulla distribuzione della temperatura dopo il trattamento con MW di GTR e una migliore elaborazione del GTR recuperato ottenuto. Inoltre, nelle condizioni studiate, l'impatto del plastificante bituminoso sulle proprietà prestazionali del GTR rigenerato è stato trascurabile.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

## **2.26 Impatto dell'irradiazione gamma sulla gomma stirene butadiene vergine miscelata con gomma di scarto devulcanizzata con ultrasuoni [26]. Impact of gamma irradiation on virgin styrene butadiene rubber blended with ultrasonically devulcanized waste rubber.**

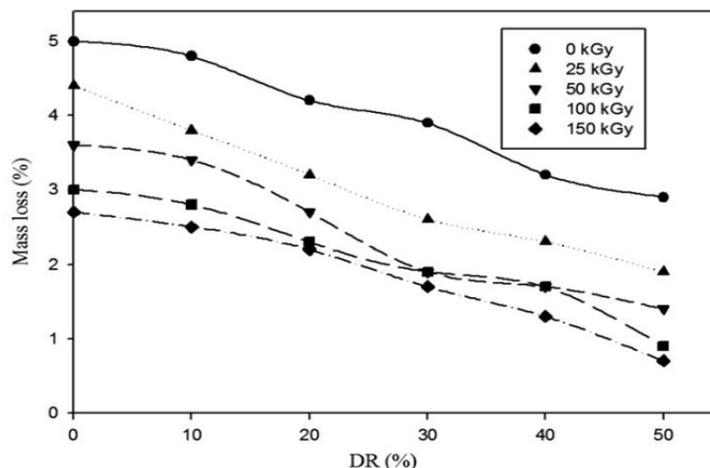
Questa indagine si è concentrata sull'opportunità di devulcanizzare la gomma di scarto (WR-Waste Rubber) mediante ultrasuoni per studiare la possibilità di essere utilizzata come sostanza aggiunta per sostituire la gomma stirene-butadiene (SBR) nel processo di preparazione con l'obiettivo finale di preparare nuovi composti. L'influenza del trattamento ad ultrasuoni sul WR è stata esplorata dall'infrarosso di trasformata di Fourier, dall'analisi termogravimetrica, dall'analisi al microscopio elettronico a scansione. Il processo ad ultrasuoni suggerisce l'applicazione di determinati livelli di onde ultrasoniche alla gomma vulcanizzata al fine di ottenere una rottura selettiva dei legami chimici: scissione dei legami C-S e S-S senza tagliare i legami carbonio-carbonio (C-C). Tuttavia, oltre un determinato livello, sotto pressione e temperatura, le onde ultrasoniche sono in grado di rompere anche le catene portanti in carbonio della gomma. Ecco perché le condizioni del test devono essere accuratamente selezionate. Il metodo di devulcanizzazione ad ultrasuoni è uno dei processi più convenienti che consente il controllo delle proprietà dei devulcanizzati. La gomma devulcanizzata ad ultrasuoni può essere ritrattata e rivulcanizzata in modo simile a quello impiegato con elastomeri non vulcanizzati. La devulcanizzazione ad ultrasuoni delle gomme è un processo continuo senza sostanze chimiche coinvolte, che lo rende attraente per l'industria della gomma. I test in oggetto sono stati effettuati secondo la seguente modalità: la gomma SBR è stata sostituita da una diversa proporzione di DR, 10, 20, 30, 40, 50% in peso. Inoltre, il composto è stato miscelato su un mulino di gomma (300\*470mm) con una proporzione di 1,14:1 a temperatura ambiente. Il composto è stato poi schiacciato su un foglio spesso 1mm utilizzando una pressa a caldo a 150°C per 20 minuti a una pressione di 16MPa. Campioni di 100g di WR sono stati immersi in 100ml di acqua deionizzata per essere sottoposti alle onde



ultrasoniche, la devulcanizzazione è stata effettuata a una frequenza di 15kHz per 1 ora dopo essere stata filtrata ed essiccata a 60-70°C durante la notte. Sono state eseguite misure di abrasione sui provini: l'abrasione è definita come la perdita di volume, rispettivamente il peso del campione cilindrico di prova che è guidato con una forza di contatto predeterminata su un foglio di carta abrasiva di prova di un grado predeterminato con una velocità costante e un percorso predeterminato. La misurazione della perdita di abrasione è stata eseguita utilizzando un tester di abrasione che ha le seguenti specifiche: diametro del cilindro: 150mm, lunghezza del cilindro: 560mm, velocità del cilindro: 40rpm diametro del campione: 16mm, altezza di serraggio del campione: 15mm e percorso di abrasione: 40m. I test sono stati eseguiti nelle seguenti condizioni: Carico = 1kg, percorso di abrasione = 40m che equivale a 84 giri. La perdita di massa è stata calcolata secondo ASTM D3389–75 con la seguente equazione:

$$\text{Mass loss (mg) per revolution} = \left[ \frac{(W_i - W_f)}{n} \right] \times 1,000$$

dove  $W_i$  è la massa originale del campione (g),  $W_f$  la massa finale del campione (g) e  $n$  il numero di giri (84). Il nerofumo presente nel DR contribuirà ad aumentare la rigidità della miscela di gomma e ne migliorerà la resistenza all'abrasione.





UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

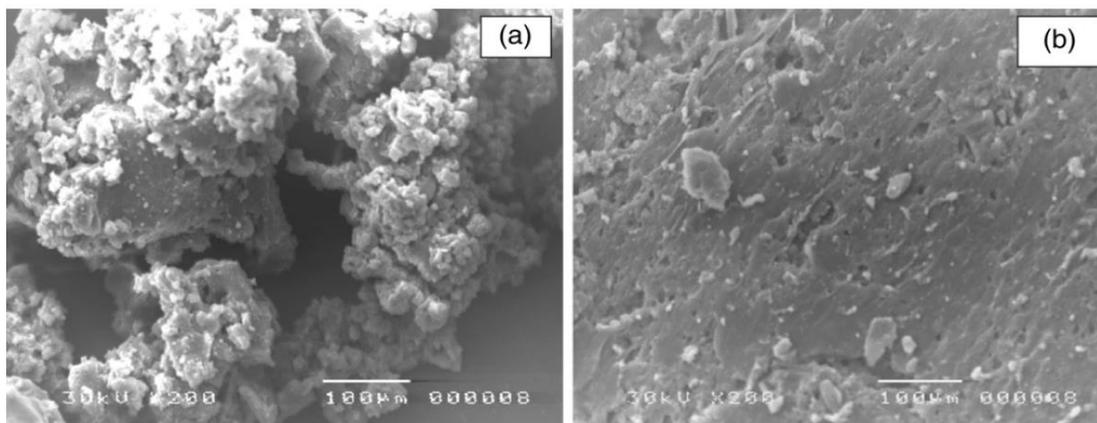
Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

Un microscopio elettronico a controllo è stato utilizzato per l'osservazione morfologica dei provini testati. I campioni sono stati coperti con oro prima di testare l'utilizzo della fibra di tungsteno come metallo per creare un fascio di elettroni con potenza utilizzata 30Kev. La figura seguente illustra le microfotografie di WR (a) e DR (b). Si noti che nel grafico WR le particelle appaiono in forme ruvide, comprese particelle grandi e piccole, in sostanza particelle di grandi dimensioni esprimono la conferma di agglomerati di gel con elevato spessore di reticolazione. Inoltre, la microfotografia rappresenta dimensioni di dominio irregolari in WR che si riferiscono a varie reti di reticolazione.



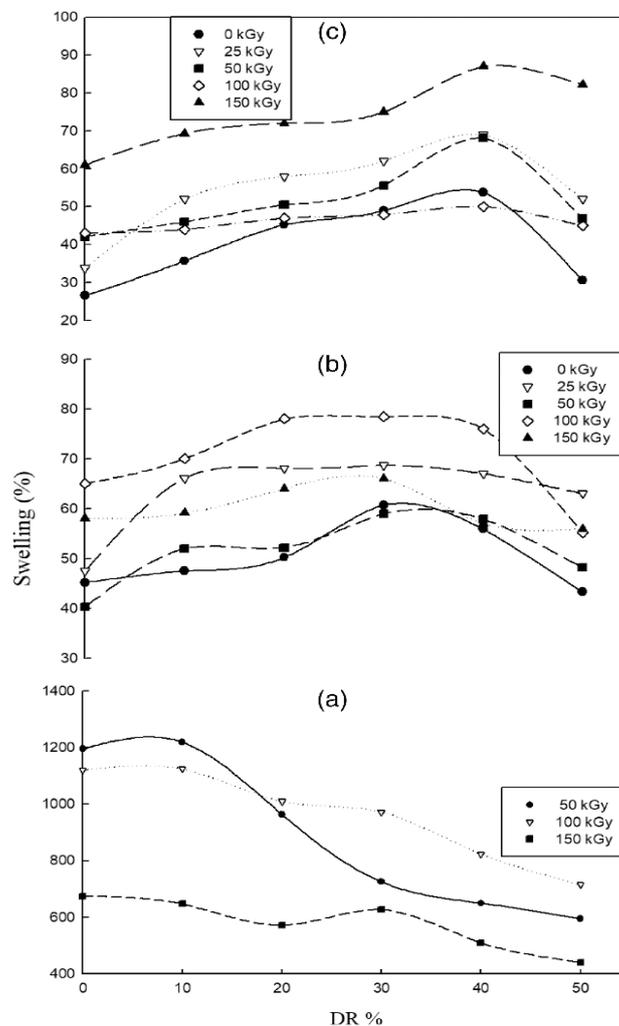
Scanning electron microscopy images of (a) WR and (b) DR.

Il grado di rigonfiamento è stato determinato sulla base di misurazioni di equilibrio tra solvente e rigonfiamento in toluene. I test sono stati immersi in toluene, 72 ore a temperatura ambiente, fino al raggiungimento del gonfiore dell'equilibrio. A quel punto, il campione è stato prelevato e il solvente in eccesso sulla sua superficie è stato rimosso dalla carta da filtro e rapidamente pesato. Il test di rigonfiamento ha indicato la rimozione del componente non polare, ad esempio residui di polimero oleoso e non reticolato o catene polimeriche solubili rilasciate dalla rete mediante la procedura di devulcanizzazione. I risultati sono stati dichiarati come la massa di solvente assorbita per grammo di miscela e composito. La percentuale di gonfiore viene così calcolata:

$$S(\%) = (W_0 - W_1) / W_0 \times 100.$$



Dove  $W_0$  e  $W_1$  sono rispettivamente i pesi a secco del campione prima e dopo l'immersione. In primo luogo, tutte le miscele non irradiate e irradiate sono state disciolte con la dose di 25kGy. Generalmente, un rigonfiamento diminuisce all'aumentare della percentuale DR fino al 50%. All'aumentare della dose di radiazioni, nella matrice polimerica si generano più radicali liberi che portano a una densità di reticolazione indotta da radiazioni fino a 150kGy, quindi si verifica la degradazione.



Gonfiore % di SBR vergine e sua miscela con DR a vario contenuto % e varie dosi di radiazioni gamma.

(a) in Toluene, (b) in Olio motore e (c) in Olio meccanico.



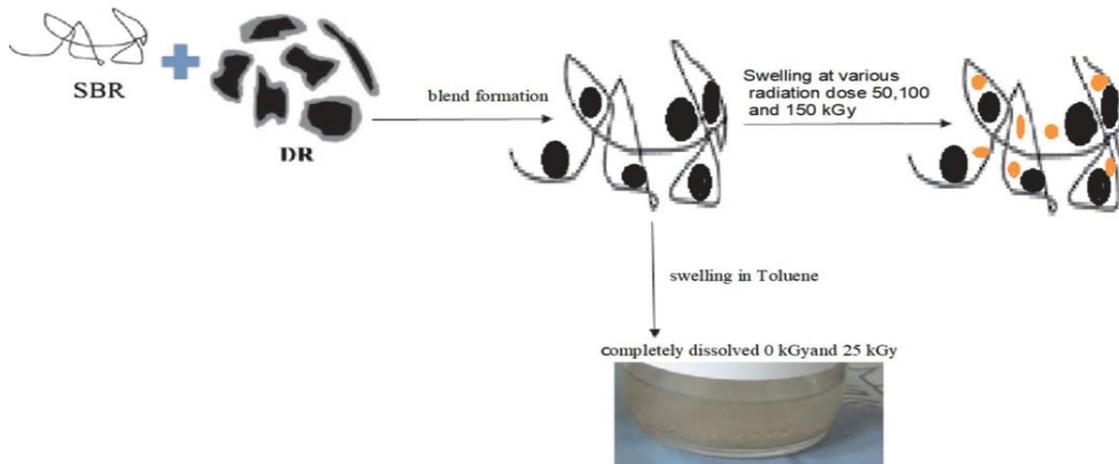
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

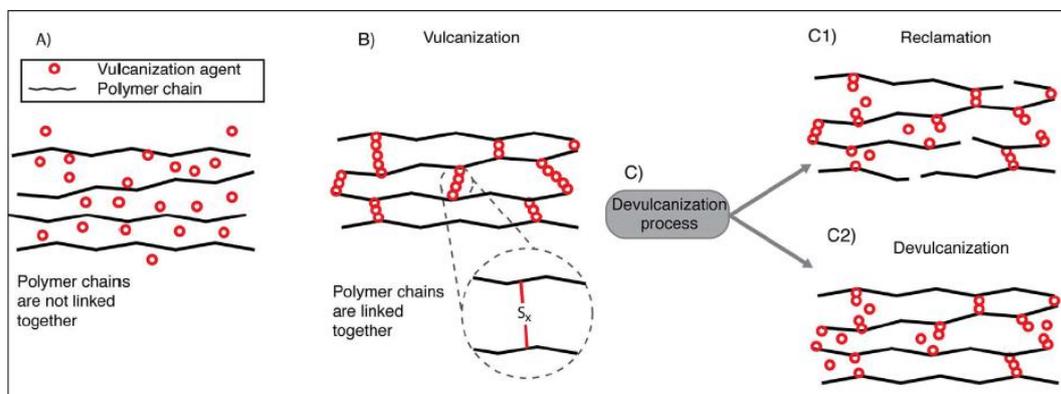


Rappresentazione gonfiore della sostituzione parziale di SBR vergine con DR a varie dosi di radiazioni gamma. La resistenza all'olio di una gomma è una delle caratteristiche chiave nella selezione finale della tipologia da utilizzare, in particolare nelle applicazioni automobilistiche, industriali e delle tenute. La figura sopra riportata mostra nei casi b) e c) l'effetto della sostituzione parziale di SBR con DR fino al 50% in peso sul comportamento di rigonfiamento della gomma vergine nell'olio. La percentuale di gonfiore aumenta con l'aumento del contenuto di DR fino al 40% in peso, quindi diminuisce. La riduzione del gonfiore con il 50% di DR può essere spiegata per la presenza di particelle di gomma parzialmente reticolate e altri ingredienti nel DR, in particolare il nerofumo, che potrebbe limitare la penetrazione dell'olio nelle mescole. Per le mescole irradiate, diminuisce il grado di resistenza all'olio all'aumentare della dose di radiazioni. Attraverso questo lavoro è stato esaminato l'impatto degli ultrasuoni nella gomma di scarto devulcanizzata (DR). Il trattamento ad ultrasuoni di 15kHz per la gomma devulcanizzata conferisce lo stesso comportamento ottenuto dai trattamenti a microonde alla potenza di 750 e 900W. Le mescole di DR con SBR a varie concentrazioni migliorano sia il comportamento termico che la durezza. Infine, è possibile concludere che il trattamento ad ultrasuoni di WR sembra essere la tecnica più utile a migliorare il comportamento termo-meccanico delle mescole.



## 2.27 Recupero termo-meccanico della gomma: relazione tra proprietà dei materiali ed energia meccanica specifica [27]. Thermo-mechanical recycling of rubber: relationship between material properties and specific mechanical energy.

Il processo di devulcanizzazione studiato e ottimizzato è noto come processo di riciclaggio "High Shear Mixing" (HSM). Nel processo in oggetto la gomma viene tranciata tra due coni metallici con geometrie speciali. Un cono è statico mentre l'altro ruota simultaneamente e applica pressione al materiale. Tra i diversi parametri che vengono controllati e/o misurati durante il processo due sono evidenziati per la loro importanza: la temperatura della gomma e l'energia meccanica specifica consumata durante il processo. È dimostrato che l'energia consumata dal rotore può essere correlata al grado di devulcanizzazione della gomma che viene misurata mediante analisi fisico-chimiche. Quando la gomma viene vulcanizzata, le catene polimeriche che compongono la gomma stessa vengono attaccate chimicamente da un agente di vulcanizzazione (solitamente zolfo) in diversi punti lungo le catene, come mostrato nella figura seguente. Questi attacchi sono noti come collegamenti incrociati (crosslink) e formano una rete 3D di catene polimeriche al termine della vulcanizzazione. È questa reticolazione delle catene che conferisce alla gomma le sue caratteristiche meccaniche.



A) polymer chains before vulcanization, B) rubber network after vulcanization, C) possible results of a devulcanization process, C1) reclamation and C2) devulcanization.



Idealmente, il riciclaggio delle gomme dovrebbe essere rappresentato dalla devulcanizzazione della gomma, che consiste nella rottura di tutti i legami crociati in modo che le catene polimeriche possano essere liberate e successivamente vulcanizzate in un altro prodotto. Tuttavia, una volta creati i collegamenti incrociati sono molto difficili da interrompere. Questo è un vantaggio durante la vita utile di un prodotto in gomma, ma è anche la principale sfida per la devulcanizzazione. L'argomento di questo lavoro è lo studio di un processo di devulcanizzazione termomeccanica, chiamato High Shear Mixing (HSM). Generalmente risulta possibile suddividere le metodologie di devulcanizzazione in due categorie:

- ✓ Processi chimici che includono tutti i metodi in cui vengono utilizzati composti chimici o microrganismi per attaccare e rompere i legami crociati.
- ✓ Processi fisici come meccanici, termomeccanici, microonde e processi ad ultrasuoni.

I processi di devulcanizzazione fisica, come quello qui studiato, mirano a sfruttare le diverse energie di legame tra le molecole che formano una gomma vulcanizzata. Il legame C-C è più forte di un legame C-S, che è più forte di un legame S-S. L'idea è di apportare un po' di energia alla gomma per rompere i legami S-S e C-S dei legami crociati ma non i legami C-C che formano le catene polimeriche. Le energie di legame tipiche sono riportate nella tabella seguente.

Bond energies.

Bond Type	Bond Dissociation energy (kJ/mol)
C–C	370
C–S	310
S–S	270

Il processo di devulcanizzazione studiato in questo lavoro è l'HSM. La gomma da trattare è soggetta a una serie di sollecitazioni di taglio che vengono effettuate per mezzo di due coni metallici con una serie di scanalature sulle loro superfici (vedasi figura seguente). Il cono superiore viene chiamato rotore perché è la parte



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

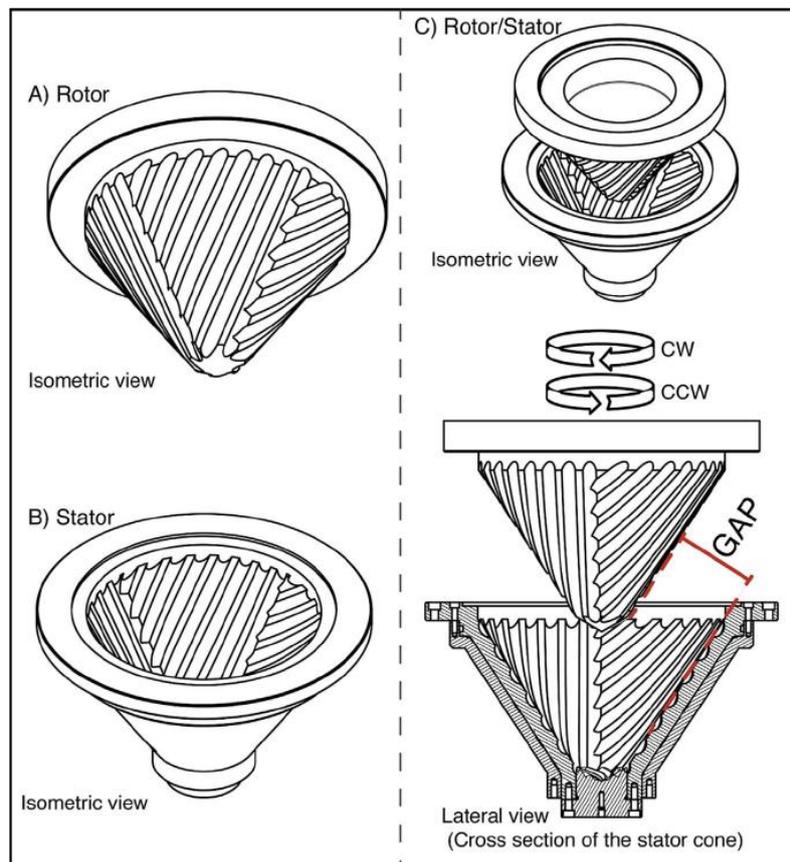
Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

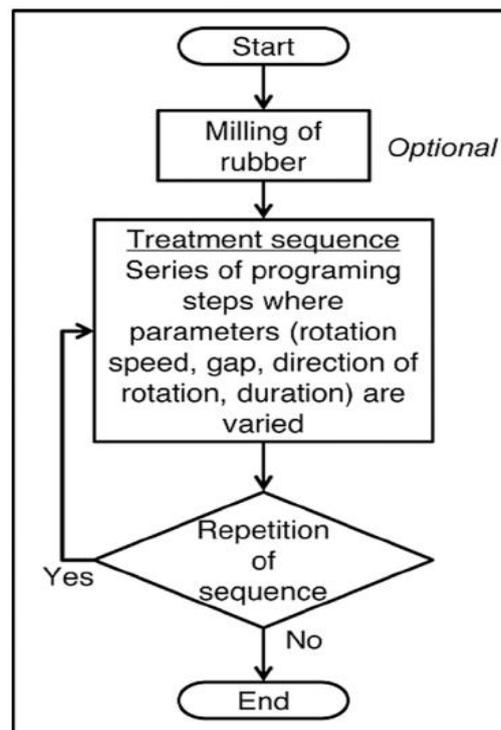
mobile; il cono inferiore è lo statore che non ruota ma si sposta verticalmente per aumentare o diminuire la distanza con il cono del rotore. La distanza tra le superfici di entrambi i coni viene definita gap. Quando la gomma viene posizionata tra questi due coni, la combinazione di parametri diversi come gap, velocità di rotazione ( $\Omega$ ) e il senso di rotazione farà muovere la gomma nelle scanalature dei coni, solleccitandola e rilassandola in modo continuo e rapido.



I due sensi di rotazione del rotore sono definiti come orario (CW) e antiorario (CCW) da una vista superiore della macchina. L'angolo delle scanalature rispetto al senso di rotazione definisce il movimento della gomma durante il processo. Il processo HSM, attualmente utilizzato a fini commerciali, è meglio descritto come una serie di fasi in cui



la macchina esegue una serie di parametri programmati. La figura seguente mostra un diagramma di flusso che descrive il processo. Il primo stadio opzionale, la fresatura della gomma, viene eseguito quando la dimensione media della gomma è maggiore di un paio di cm, lo scopo è ridurre la dimensione generale dei pezzi di gomma e questa fase viene eseguita con una rotazione CCW e uno spazio minimo di 1cm. Una volta che la gomma ha una dimensione ideale (pezzi non più grandi di 2cm), la sequenza di trattamento può iniziare. Una sequenza di trattamento è una serie di passaggi con parametri diversi. Alla fine della sequenza è possibile programmare una nuova sequenza, identica o diversa, o semplicemente terminare il trattamento.



Flow diagram of a typical HSM treatment.

Gli obiettivi di questo lavoro sono avere una visione più approfondita del processo HSM, per comprendere meglio il ruolo delle diverse fasi al fine di cercare di ottimizzarle sulla base di parametri di elaborazione. Il processo HSM è stato analizzato da un



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

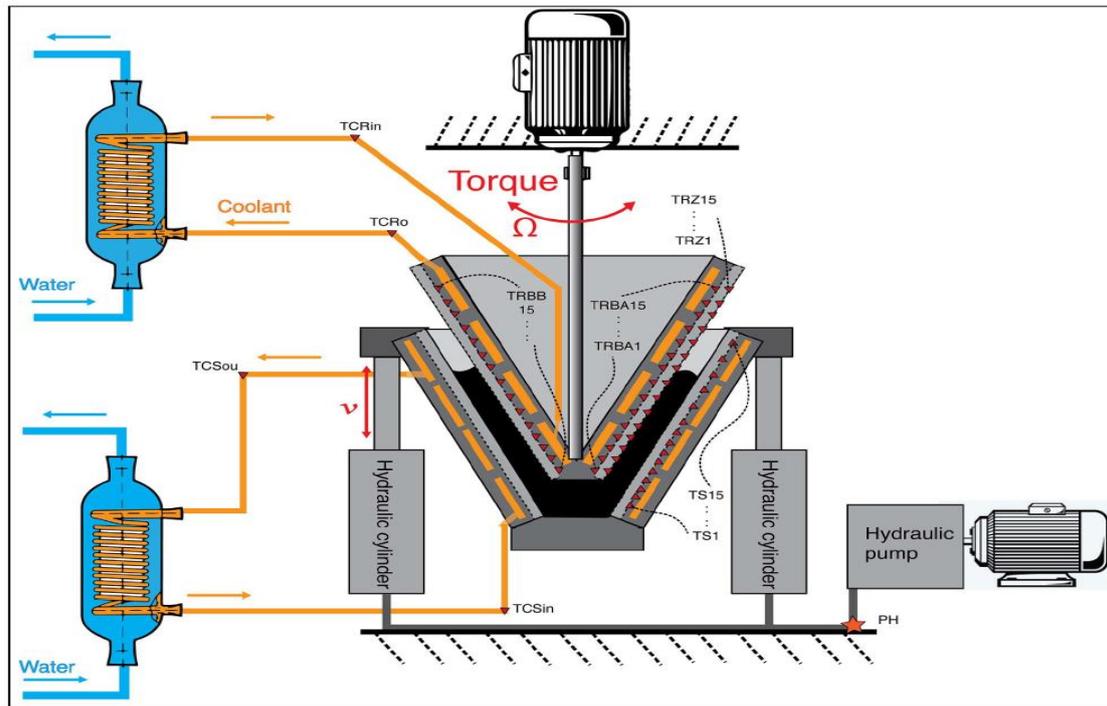
Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

lato tramite un'analisi fisico-chimica del materiale trattato, e dall'altro lato dal punto di vista termomeccanico tramite la strumentazione del processo e il follow-up di parametri come la temperatura del materiale, il momento torcente e l'energia. La gomma utilizzata in questo studio è un monomero etilene-propilene-diene (EPDM). Questa formulazione è stata scelta perché è rappresentativa di una formulazione EPDM tecnica nel settore della gomma. La gomma è stata vulcanizzata in fogli di 20\*20cm con una larghezza di 6mm. Lo stato di indurimento dei fogli è stato controllato da analisi di rigonfiamento dei solventi per dare uno stato di indurimento vicino al 100%. Prima del trattamento di devulcanizzazione, i fogli vulcanizzati venivano fresati nella macchina HSM per ottenere una piccola dimensione di gomma, questo è il passaggio opzionale descritto nella sezione precedente. La differenza tra questo processo di fresatura e il processo di devulcanizzazione è che lo spazio tra i due coni non è mai inferiore a 1cm. La distribuzione dimensionale della gomma macinata, misurata mediante setacciatura, mostra che l'80% in peso del materiale ha una dimensione compresa tra 1 e 20mm di diametro, il restante 20% in peso è inferiore a 1mm. Per studiare il movimento del materiale durante l'elaborazione, sono state utilizzate altre due formulazioni EPDM. Queste formulazioni non contenevano alcun nerofumo ed erano identiche tra loro ad eccezione di un additivo colorato. Una formulazione era rossa e l'altra era verde. Entrambe le formulazioni sono state vulcanizzate nelle stesse condizioni. Durante il processo HSM la gomma viene auto-riscaldata. Per evitare un aumento incontrollato della temperatura della gomma, un sistema di raffreddamento aiuta a dissipare il calore nei coni. Il sistema di raffreddamento è costituito da due circuiti di circolazione indipendenti all'interno dei coni. Il liquido di raffreddamento nel circuito si muove a una portata di 12l/min. Il liquido di raffreddamento viene raffreddato da uno scambiatore di calore utilizzando l'acqua di alimentazione pubblica.



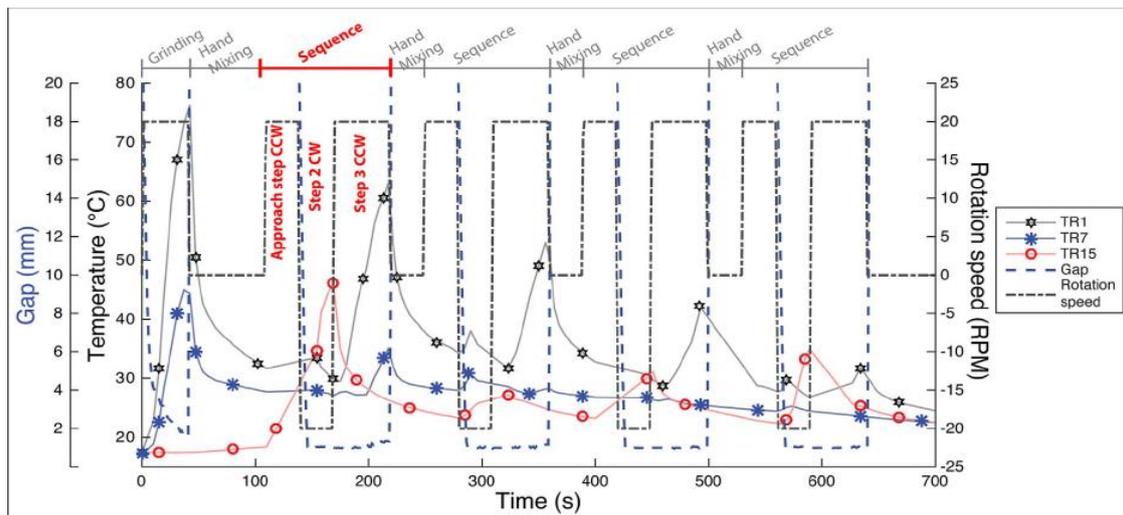
Schematic representation showing the different parts of the HSM machine.

Tale macchina è stata dotata di sensori e termocoppie per analizzare nel dettaglio il processo.

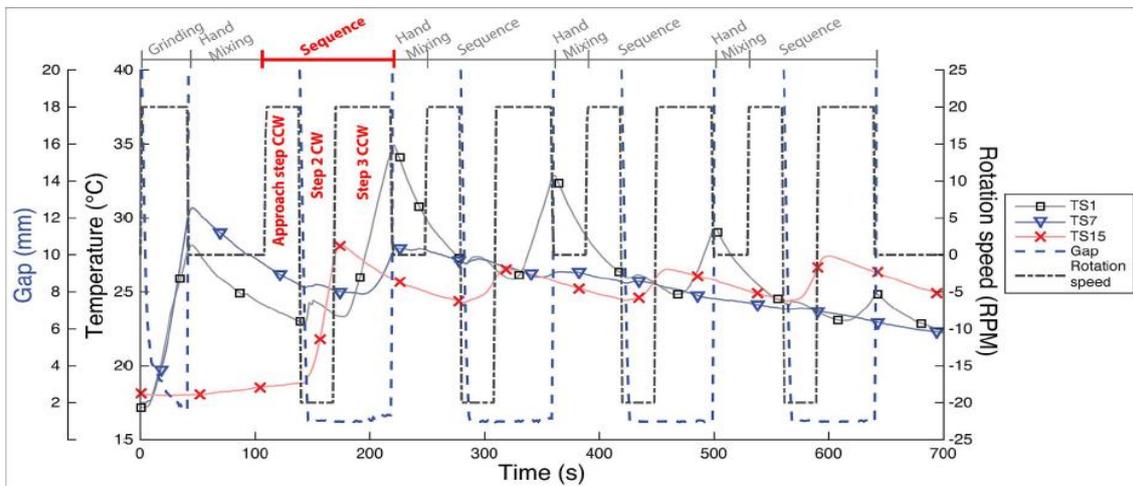
Treatment sequence.

Description	Step	Direction of rotation	Gap (mm)	Rotation speed (rpm)	Duration (s)
Grinding	1	CCW	1.5	+20	30
Manual mixing					
Sequence	Step 1 Approach	CCW	1	+20	30
	Step 2	CW	1	-20	30
	Step 3	CCW	1	+20	50

L'evoluzione della temperatura per le termocoppie, la variazione di spazio e la velocità di rotazione per il test a 4 sequenze sono mostrate nella figura seguente per il rotore e nella figura successiva per lo statore. Le scale di temperatura sono diverse nelle due figure, mentre tutte le altre scale sono mantenute identiche. In entrambe le figure sono indicate anche le diverse fasi del trattamento. I diversi passaggi sono etichettati per la prima sequenza.



Temperature evolution of the three thermocouples located in the rotor with respect to the gap and rotation speed variation for the 4 sequence test.

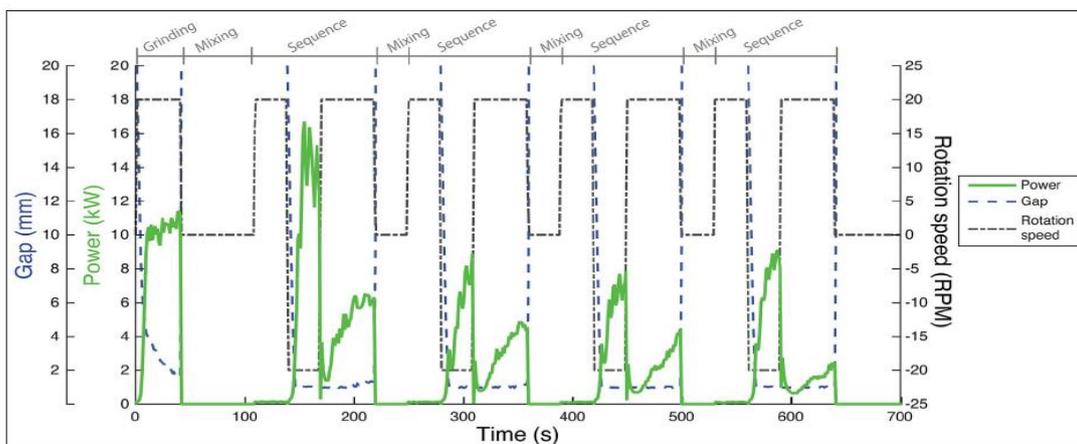


Temperature evolution of the three thermocouples located in the stator with respect to the gap and rotation speed variation for the 4 sequence test.

La prima fase del processo, la macinazione, ha mostrato un rapido aumento della temperatura nel rotore. È importante tenere presente che la diminuzione della temperatura durante la miscelazione manuale è causata dal fluido di raffreddamento e dall'improvvisa perdita di contatto tra la gomma e le termocoppie poiché la pressione che assicura un buon contatto scompare quando i coni sono separati, e non corrisponde ad un vero raffreddamento della gomma. Per quanto concerne il consumo



di potenza il primo stadio di macinazione implica un consumo di energia istantaneo di circa 10kW. Le fasi di miscelazione manuale e approccio gap non hanno mostrato quasi nessun consumo di energia. Questi passaggi non hanno avuto alcun effetto sul trattamento del materiale. Il primo passaggio in CW ha comportato un significativo consumo di energia di 16kW. Nella fase CCW, fase finale della sequenza, la potenza prima è diminuita al cambio del senso di rotazione, quindi è aumentata per tutta la durata della fase per raggiungere un valore di 6kW alla fine della fase. Come si è visto nei test sulla gomma colorata, la sollecitazione in CW ha richiesto più potenza. Questo schema di consumo energetico più elevato nella fase CW rispetto a quello CCW era vero per tutte le sequenze. Il consumo massimo di energia è stato registrato per la prima sequenza. Il consumo di energia era inferiore nelle successive 4 sequenze.

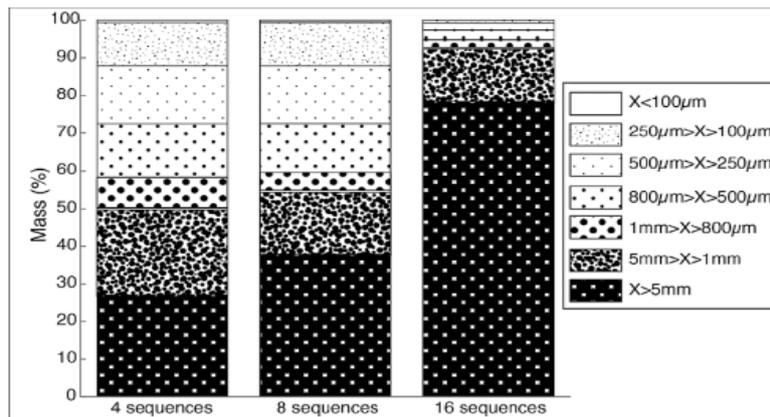


Evolution of the power consumption with respect to the gap and rotation speed variations for the 4 sequence test.

La distribuzione dimensionale della gomma dopo il trattamento HSM è stata sistematicamente determinata mediante setacciatura. I risultati sono mostrati nel grafico seguente. Maggiore è il numero di sequenze, maggiore è la frazione di materiale agglomerato. Dopo 4 sequenze la quantità di gomma con particelle superiori a 5mm era di circa il 27%, rispetto all'80% dopo 16 sequenze. Le particelle più grandi devono opporsi a una maggiore resistenza alla rotazione del rotore. Pertanto, la

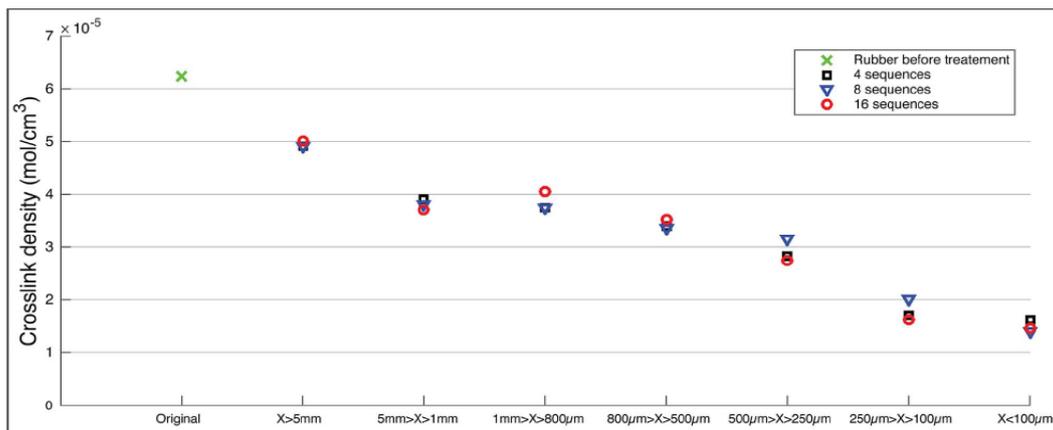


potenza o il consumo di energia potrebbero essere utilizzati durante il processo per ottenere una misurazione indiretta dello stato attuale della gomma.



Size distribution (mass %) after 4, 8 and 16 sequences.

Le densità di reticolazione calcolate per la gomma prima del trattamento e per le diverse classi di dimensioni per i tre test sono mostrate nella seguente figura. Il processo HSM sembra avere un impatto sulla densità della reticolazione, mostrando una densità di reticolazione calcolata inferiore quando la dimensione delle particelle diminuisce.



Crosslink densities for the different classes of sizes of rubber after the three HSM treatments.

La gomma prima del trattamento ha una densità di reticolazione omogenea; durante il processo HSM la gomma viene scomposta in pezzi più piccoli (indicati come



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

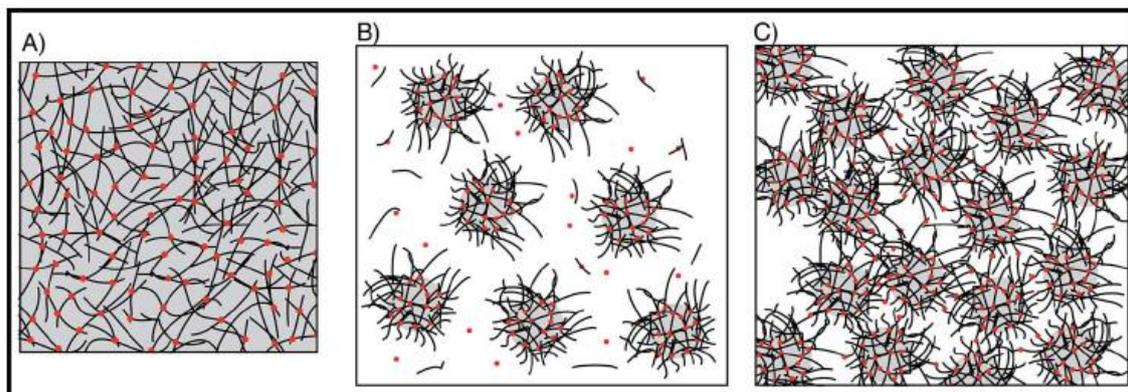
Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

"particelle" nel seguito). Man mano che le particelle diventano più piccole, la superficie specifica è più importante. Questo può spiegare la densità di reticolazione inferiore per le particelle più piccole. La rottura della gomma si verifica durante la rotazione del rotore quando parti di gomma di grandi dimensioni sono intrappolate tra due scanalature opposte. La rottura della gomma porta anche ad un autoriscaldamento del materiale che è limitato dal sistema di raffreddamento. Quando la dimensione media delle particelle diminuisce, aumenta la frazione sol. Partiamo dal presupposto che solo la gomma sulla superficie delle particelle è parzialmente devulcanizzata mentre la densità del reticolato è pressoché invariata al centro delle particelle



Rappresentazione schematica dell'evoluzione della rete in gomma durante il processo HSM.

Man mano che il processo HSM viene prolungato, le particelle piccole iniziano ad agglomerarsi in pezzi aventi dimensione più rilevante, come confermato dal test di setacciatura. Questi agglomerati vengono compressi sempre di più con l'aumento del numero di sequenze e nemmeno la miscelazione manuale può aiutarli a scomporli. La creazione di agglomerati può spiegare l'aumento di energia osservato in entrambe le fasi ma principalmente nelle fasi CCW dopo la decima sequenza. L'analisi di questi agglomerati mostra che le particelle agglomerate non possono essere separate durante il gonfiore. Ciò suggerisce che le particelle sono state unite da nuovi legami crociati o dalla reazione dei radicali liberi, formando una nuova rete.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

## **2.28 Implicazioni dell'uso della silice come riempitivo attivo nei composti di pneumatici da autovetture sulle opzioni di recupero [28]. Implications of the use of silica as active filler in passenger car tire compounds on their recycling options.**

Per il riciclaggio e il riutilizzo della gomma per pneumatici fuori uso, uno dei metodi di riciclaggio più promettenti è la devulcanizzazione: ri-plastificazione della gomma vulcanizzata rompendo selettivamente i ponti di zolfo tra le molecole polimeriche. Nel presente documento, viene studiata l'influenza della silice, che è presente nel granulato di pneumatici per autovetture, sia sulla devulcanizzazione che sulla successiva rivulcanizzazione. In un approccio graduale è dimostrato che la presenza di silice influenza sia la devulcanizzazione che la rivulcanizzazione. La migliore resistenza alla trazione del revulcanizzato, utilizzando una formulazione di rivulcanizzazione a base di nerofumo, era di 5MPa. Questo potrebbe essere migliorato a 6,5MPa usando 2,8phr di 1,3-DiPhenylGuanidine (DPG) nella formulazione di rivulcanizzazione. Dopo l'aggiunta di una fase di silanizzazione durante la rivulcanizzazione con l'aggiunta di 3,2phr bis [3-(TriEthoxySilyl) Propyl] Tetrasulfide (TESPT), un silano, la resistenza alla trazione del revulcanizzato è stata ulteriormente migliorata a 8MPa. Con questi risultati si dimostra che la silice nel granulato può essere utilizzata per migliorare le proprietà di rivulcanizzazione. Per verificare i vantaggi dell'utilizzo di materiale puro del battistrada per la devulcanizzazione e la successiva rivulcanizzazione, sia di un composto di battistrada vergine a base di nerofumo che di silice, è dimostrato che è possibile raggiungere una resistenza alla trazione del revulcanizzato di 1MPa. La replastificazione della gomma degli pneumatici di scarto, così come avviene nei processi di recupero, mira al riutilizzo del materiale prezioso per i nuovi prodotti. Tuttavia, a causa delle elevate forze di taglio e delle temperature di lavorazione applicate nei processi di riciclaggio convenzionali, la gomma rigenerata non è prontamente riutilizzabile per prodotti finali di alta qualità in quanto si verificano scissioni delle catene polimeriche. La messa a punto delle



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

condizioni di processo porta a uno spostamento verso la devulcanizzazione. È stato dimostrato che il danno delle catene polimeriche può essere considerevolmente limitato adattando le condizioni del processo. Il processo di devulcanizzazione applicato in questo studio è un processo continuo a base di estrusore bivate termochimico-meccanico, potenziato da un processo discontinuo su piccola scala. In quest'ultimo studio, è stato applicato un processo di taglio a bassa velocità della vite. In letteratura, sono menzionati i processi di taglio sia alti che bassi usando estrusori bivate. Tuttavia, la maggior parte degli studi si basa su una materia prima con un elevato contenuto di gomma naturale (NR), come pneumatici per autocarri o un mix di pneumatici per autovetture e autocarri, poiché NR è un componente principale degli pneumatici per autocarri. In studi precedenti, è stato utilizzato l'agente di devulcanizzazione DiPhenylDiSulfide (DPDS), ma a causa dell'odore del prodotto finale e di una scissione segnalata delle catene polimeriche, è stata trovata un'alternativa: Di-benzamido-difenildisolfuro (DBD). Come risultato dell'uso di DBD e della corrispondente ottimizzazione delle condizioni del processo di devulcanizzazione, le proprietà fisiche dei devulcanizzati sono cambiate da colorazione e odore importanti in una polvere secca, appiccicosa e ruvida, che può essere trasformata in una lastra coerente mediante idonei trattamenti.

Nella figura seguente, la quantità di sostanze volatili, per includere principalmente oli di processo, cera e altri componenti leggermente evaporanti, varia da 100→79% in peso=21% in peso, i polimeri da 79→44% in peso=35% in peso, nero di carbonio da 44→10% in peso=34% in peso e silice+cenere da 10→0% in peso=10% in peso. Impostando il contenuto di polimero su 100, la quantità di sostanze volatili, nerofumo e silice+cenere può essere facilmente convertita in phr (grammi per cento grammi di polimero).



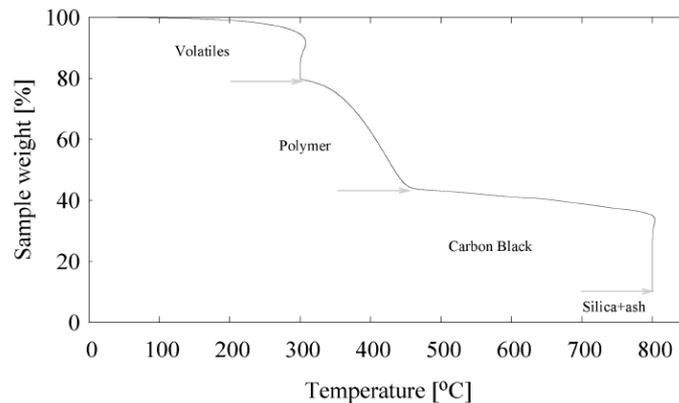
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



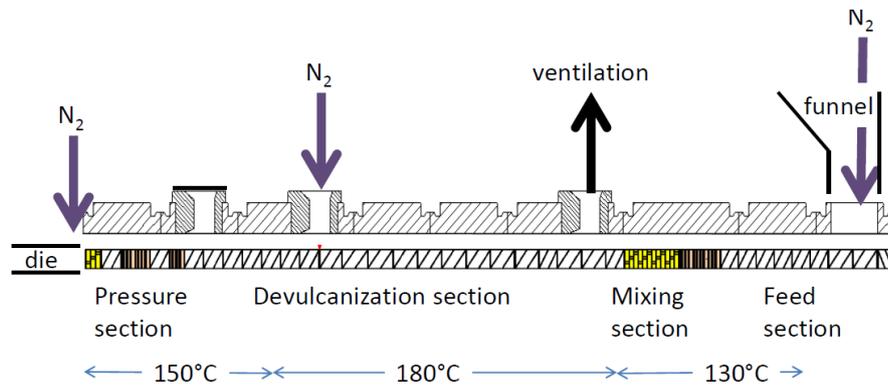
**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250



TGA analysis of the GTR.

La miscela di granulato di gomma, olio, stabilizzatore e aiuti per la devulcanizzazione è stata alimentata per gravità nella sezione di entrata attraverso un imbuto, ma è stata fatta attenzione che l'imbuto fosse sempre riempito con la miscela per essere sicuri che l'aria intrappolata potesse essere espulsa da un flusso costante di azoto. L'estrusore è stato operato in atmosfera di azoto per prevenire l'ossidazione del devulcanizzato, che è stato fornito attraverso un punto di dosaggio a metà dell'estrusore, appena prima dell'inizio della sezione di compressione. Per rilasciare la sovrappressione, era previsto un punto di ventilazione, situato proprio dietro la sezione di miscelazione. Sebbene alcuni elementi di miscelazione e impastamento siano stati utilizzati direttamente dopo la sezione di pressione, che è stata configurata con elementi con un breve volo per essere in grado di fornire la pressione di scarico necessaria, questi elementi non hanno aggiunto alcun miglioramento e saranno esclusi durante la riprogettazione della configurazione delle viti. Inoltre, l'azoto è stato fornito allo stampo, come mostrato nella figura seguente. Il devulcanizzato è stato raffreddato a 60°C direttamente dopo l'estrusore con il calendario di raffreddamento. Il devulcanizzato è stato macinato a 60°C e con uno spazio di 0,1mm tra i rulli del mulino fino a quando è stata prodotta una lastra omogenea. Successivamente, il devulcanizzato (DGTR) è stato conservato a temperatura ambiente per almeno 24 ore prima dell'ulteriore elaborazione.

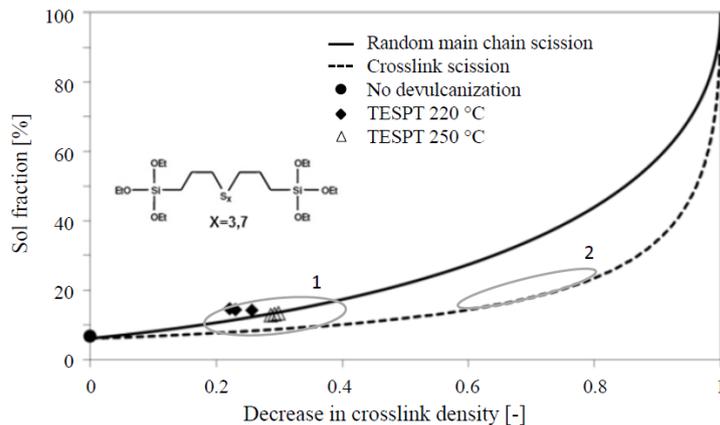


Outlet								Inlet
Screw element	42	41	40-39	38	37		36-17	9-1
Element types	k	c	mm	c	m		conveying	conveying
Functionality	mixing and pressure build-up						devulcanization	mixing

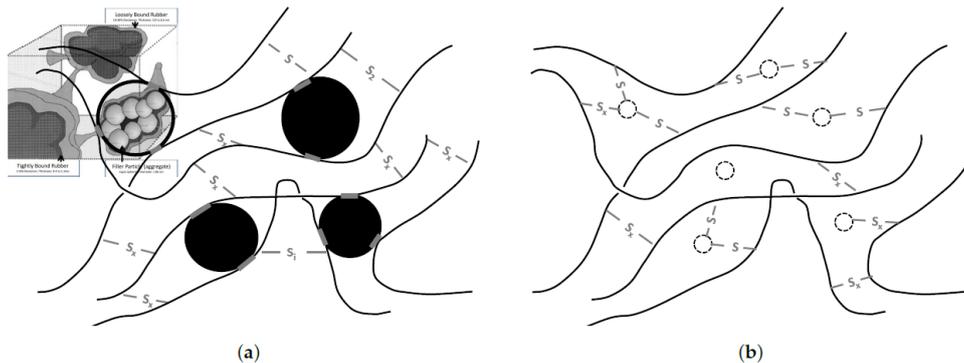
Element types: k = kneading elements, c = conveying elements, m = mixing elements.

(b)  
 The extruder. (a) Layout of the extruder, from right to left. (b) Detailed screw design, from right to left.

In questo studio un composto del battistrada è stato devulcanizzato usando DPDS.



Dallo studio in oggetto si evince che la quantità di polimero che potrebbe essere rilasciato dalla rete polimerica di un composto rinforzato con silice mediante devulcanizzazione è sostanzialmente inferiore rispetto a una gomma rinforzata con nerofumo.



(a) Differences in network structure between carbon black-based compounds and silica-silane-based compounds. (a) Sulfide bonds in carbon black rubber. Insert bound rubber by Leblanc [15]. (b) Sulfide bonds in silica-silane-based rubber. High amount of (mono)sulphidic bonds between silica and rubber.

Poiché il processo di devulcanizzazione applicato non rompe i legami crociati monosolfidici e si presume che i legami chimici tra silano e polimeri siano principalmente monosolfidici, si ritiene che una percentuale più elevata di questo tipo di collegamenti sia la ragione principale. Inoltre, durante gli esperimenti del presente studio, è stato riscontrato che il grado di devulcanizzazione del granulato di pneumatico non era in relazione alle proprietà di trazione riscontrate dopo la rivulcanizzazione di questo materiale. Ciò deve essere dovuto alla complessa composizione del granulato devulcanizzato basato sulla miscela di tutti i componenti degli pneumatici. Inoltre, si dice che gli elastomeri insaturi in generale e SBR in particolare sono sensibili alla ricombinazione durante la devulcanizzazione, specialmente per temperature superiori a 200°C. Per questo motivo, la resistenza alla trazione dei revulcanizzati è stata utilizzata come primo parametro per l'ottimizzazione anziché la riduzione della densità del reticolato. Come illustrato nella figura seguente, ci sono ancora parti libere di silanolo lasciate sulla superficie della silice che ostacolano la vulcanizzazione a causa della loro natura acida. È noto che nella tecnologia di rinforzo della silice DPG, un acceleratore secondario comunemente usato nella vulcanizzazione, è necessario per proteggere queste frazioni di silanolo rimanenti libere, con il vantaggio di neutralizzare

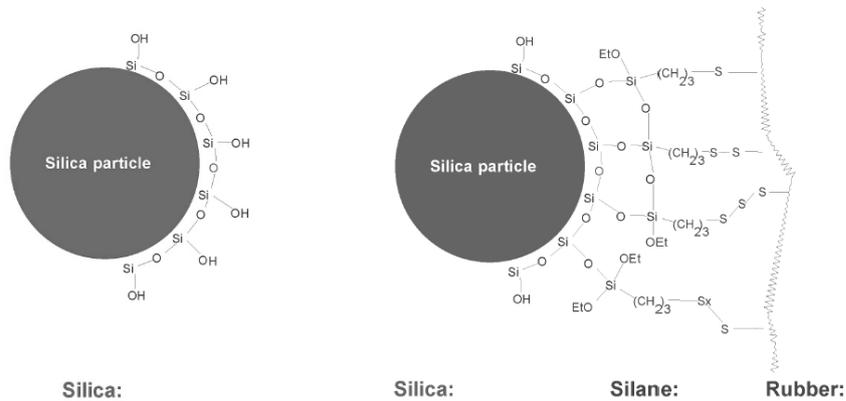


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E INDUSTRIALE**  
Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448

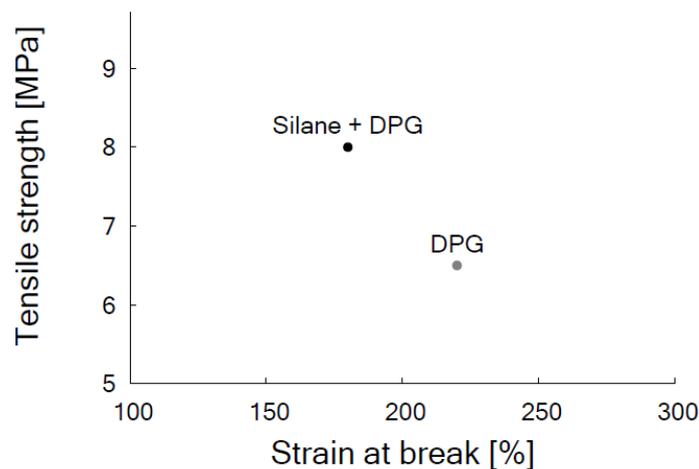


**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI BRESCIA**  
Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

il carattere acido della silice e quindi migliorare la vulcanizzazione di un composto a base di silice.



Come mostrano i risultati migliorati dovuti all'aggiunta di DPG, una certa quantità di frazioni di silanolo libero è ancora presente sulla superficie della silice. Per utilizzarli per costruire una rete addizionale di silice, è di nuovo necessario un passo di silanizzazione prima del processo di rivulcanizzazione con un agente di accoppiamento (ad esempio TESPT) per migliorare ulteriormente le proprietà di trazione. Con questa silanizzazione la resistenza alla trazione è ulteriormente migliorata a 8MPa dopo la vulcanizzazione a 170°C sotto pressione nella pressa.





UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

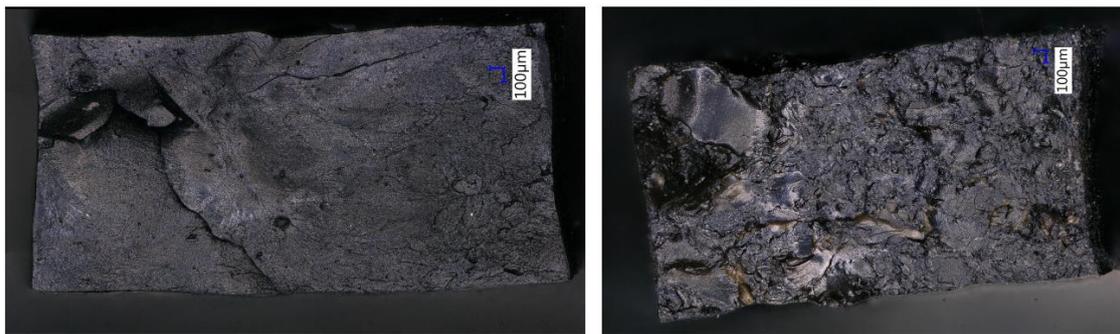
Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

Dopo la rivulcanizzazione del composto a base di nerofumo, è stato possibile recuperare circa il 95% della resistenza alla trazione, ma per il composto di silice rivulcanizzata questo era solo del 70% circa. Sebbene ciò sia significativamente inferiore rispetto al composto a base di nerofumo, è molto meglio di quanto ci si potesse aspettare dalla diminuzione della densità del reticolato di composti simili. Confrontando le superfici di frattura dei rivulcanizzati di entrambi i composti, sembrava che il composto a base di nerofumo avesse una superficie relativamente liscia, come si può vedere nella figura seguente. Contrariamente a ciò, la superficie di frattura del materiale a base di silice ha mostrato una superficie ruvida.



(a)

(b)

Microscopy pictures of fracture surfaces of dumbbells after tensile tests of revulcanized, carbon black-based and silica-based model compounds. Samples 4 mm × 2 mm. (a) 80 phr carbon black. (b) 90 phr silica.

Quest'ultimo implica una quantità inferiore di gomma devulcanizzata contenente parti più grandi di gomma non devulcanizzata. Ciò deve essere dovuto al fatto che i legami silice-silano-polimero sono costituiti principalmente da legami crociati mono-solfidici che non possono essere rotti dal processo di devulcanizzazione. Di conseguenza, i collegamenti incrociati che possono essere interrotti dal processo di devulcanizzazione sono solo quelli di- e polisulfidici, che si trovano principalmente nella rete tra le catene polimeriche. Il confronto di questi risultati con quelli della GTR evidenzia l'influenza negativa sulla struttura e sulla resistenza alla trazione dovuta al riutilizzo della gomma di pneumatici per auto.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

La devulcanizzazione continua è stata eseguita in un estrusore bivate corotante avente lunghezza 42D con D=25mm, con 3 posizioni di aerazione tra l'imbuto e l'uscita di alimentazione, con dimensioni di una fessura rettangolare arrotondata di 20\*40mm e lunghezza di 100mm. L'estrusore funziona a 10-30giri/min con un tempo di permanenza totale nell'estrusore e la matrice allungata di circa 10min a 20rpm.

Concludendo GTR contiene una quantità crescente di silice negli ultimi tempi a seguito dell'uso progressivo di questo riempitivo nelle moderne mescole del battistrada per migliorare le prestazioni degli pneumatici. È stato dimostrato che la devulcanizzazione di tale silice contenente GTR è più difficile di quella di un GTR a base di nerofumo. La presenza di silice in GTR ha un doppio effetto: rende la gomma più difficile da devulcanizzare rispetto a GTR senza silice, il che porta a una struttura più ruvida dopo la rivulcanizzazione e ad abbassare i valori della resistenza alla trazione.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

## **2.29 Devulcanizzazione degli pneumatici attraverso l'utilizzo di diversi ceppi di batteri: ottimizzazione delle condizioni di coltura con il metodo Taguchi [29]. Devulcanization of ground tires by different strains of bacteria: optimization of culture condition by Taguchi method.**

La devulcanizzazione biologica degli pneumatici (GT) è stata valutata attraverso l'utilizzo di diversi ceppi di batteri appartenenti ai generi *Thiobacillus*, *Gordonia*, *Nocardia*, *Amycolaptopsis* e *Pseudomonas*. I metodi biologici per la devulcanizzazione degli pneumatici presentano numerosi vantaggi rispetto ad altri metodi che normalmente richiedono l'uso di sostanze chimiche pericolose o grandi quantità di energia rilasciando poi sostanze chimiche tossiche. I microrganismi hanno diversi enzimi di desolfurazione, quindi possono rompere selettivamente i legami di zolfo reticolati sulla superficie della gomma. Negli ultimi anni, sono state condotte molte ricerche sulla desolfurazione microbica dello pneumatico macinato con numerosi microrganismi in grado di ossidare lo zolfo in solfato. Questo studio mette a confronto le attività di diverse colture di batteri menzionate in letteratura sulla devulcanizzazione delle gomme da rifiuti, alle stesse condizioni. Le condizioni di coltura del batterio selezionato sono state quindi ottimizzate con il metodo Taguchi al fine di comprendere gli effetti cumulativi delle variabili che possono avere un impatto sulla biodesolfurazione. Sono stati studiati gli effetti di alcuni fattori tra cui la quantità e la dimensione delle maglie delle GT, il tempo di incubazione, la velocità di agitazione, il tipo di solvente di lavaggio, il tempo di lavaggio, le fasi di lavaggio, il tempo di riposo durante l'agitazione e anche la presenza di FeSO<sub>4</sub> nei terreni di coltura. Gli pneumatici oggetto del presente studio sono stati ridotti volumetricamente in due gamme di particelle: sono stati utilizzati campioni avente dimensioni inferiori a 0,355mm e comprese in un intervallo di 0,18-0,25 mm. Prima di iniziare i test, le polveri GT sono state lavate con solventi organici per rimuovere le sostanze chimiche tossiche presenti nella matrice degli pneumatici. Diversi solventi di lavaggio tra cui etanolo al 96% o cloroformio e acetone a diversi cicli di lavaggio (2-3 volte) sono stati principalmente



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

applicati a questo scopo in letteratura. I campioni in oggetto sono stati lavati con etanolo (3 cicli, ognuno è stato lasciato in solvente per 1 ora) e acetone (1 ciclo ed è stato lasciato in solvente per 1 ora). I terreni di coltura sono stati sterilizzati e inoculati con 1ml di microrganismi pre-coltivati. I campioni bianchi sono stati sottoposti alle stesse condizioni senza microrganismi. Tutte le colture sono state incubate a 30°C su un agitatore rotativo a 140rpm. Per effettuare una fase sperimentale finalizzata ad ottenere dei risultati riproducibili, sono stati applicati tre passaggi:

- 1) l'esperimento preliminare è stato eseguito con tre *Thiobacillus* come batteri efficaci per la desolforazione che sono stati implementati al 5% (p/v) di GT e due diversi tempi di incubazione (10 e 20 giorni);
- 2) tutti i batteri sono stati confrontati nello 0,5% (p/v) di GT e nel tempo di incubazione preferito di 20 giorni in base all'esperimento preliminare;
- 3) sono stati eseguiti test complementari in base al secondo passaggio. I batteri selezionati sono stati incubati con una maggiore quantità di GT (cioè il 5% p/v) in soluzione al fine di valutare le loro prestazioni con valori più elevati di substrato.

Alla fine del tempo di incubazione, i campioni sono stati prelevati e le GT sono state separate e lavate con acqua distillata. Le quantità di solfato nei terreni e il contenuto di zolfo delle GT biotratate sono state misurate come indicazione dell'entità della devulcanizzazione rispetto ai campioni bianchi. Sono stati inoltre eseguiti alcuni esami microscopici sulle superfici in gomma. Sulla base dei risultati ricavati dal confronto delle attività batteriche, il *Thiobacillus ferrooxidans DSMZ583* è stato scelto come batterio selezionato al fine di studiare l'effetto delle diverse culture e condizioni ambientali sul potenziamento della sua attività di degradazione. Gli effetti di undici fattori, tra cui la quantità e la dimensione della polvere di GT, il tempo di incubazione, la velocità di agitazione, il tipo di solvente di lavaggio, il tempo di lavaggio, le fasi di lavaggio, l'uso dell'acetone nel lavaggio come secondo solvente, l'agitazione durante le



fasi di lavaggio, il tempo di riposo durante l'agitazione (2 volte, ogni volta 1h al giorno) e la presenza di  $\text{FeSO}_4$  nei terreni di coltura sono stati studiati con il metodo Taguchi.

Factors and their levels studied by Taguchi method

Serial number	Factors	Level 1	Level 2
1	Powder size (mm)	$\leq 0.354$	0.18–0.25
2	Incubation time (d)	20	30
3	Agitation (rpm)	100	200
4	Washing solvent	Ethanol	Chloroform
5	Washing time (h)	1	2
6	Washing step	1	3
7	Acetone	–	+
8	Rest time during agitation	0	2 times, each time 1 h daily
9	Shaking in washing	–	+
10	Powder amount (%)	5	8
11	$\text{FeSO}_4$	0	1 g/l

Le quantità di solfati nei terreni di coltura sono state misurate con il metodo gravimetrico. La percentuale di aumento del solfato è stata calcolata rispetto al bianco e corrisponde alla riduzione dello zolfo dalle GT.

Gli esperimenti hanno rivelato che i ceppi di *Thiobacillus DSMZ 583* e *PTCC 1647* al 5% p/v delle GT avevano efficienze più elevate nella devulcanizzazione delle GT rispetto allo 0,5% p/v delle GT. Ciò significa che per i microrganismi è disponibile una maggiore superficie di substrato e superficie che porta ad attività batteriche più elevate. I risultati hanno anche indicato che un'incubazione di 20 giorni è più appropriata di 10 giorni per il processo di devulcanizzazione. Il *DSMZ 583*, che è un noto batterio per desolforazione, è stato selezionato per l'ottimizzazione delle condizioni di coltura. La figura seguente mostra l'immagine SEM del campione trattato con *DSMZ583* rispetto al bianco a due livelli di ingrandimento. Mostra chiaramente la



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

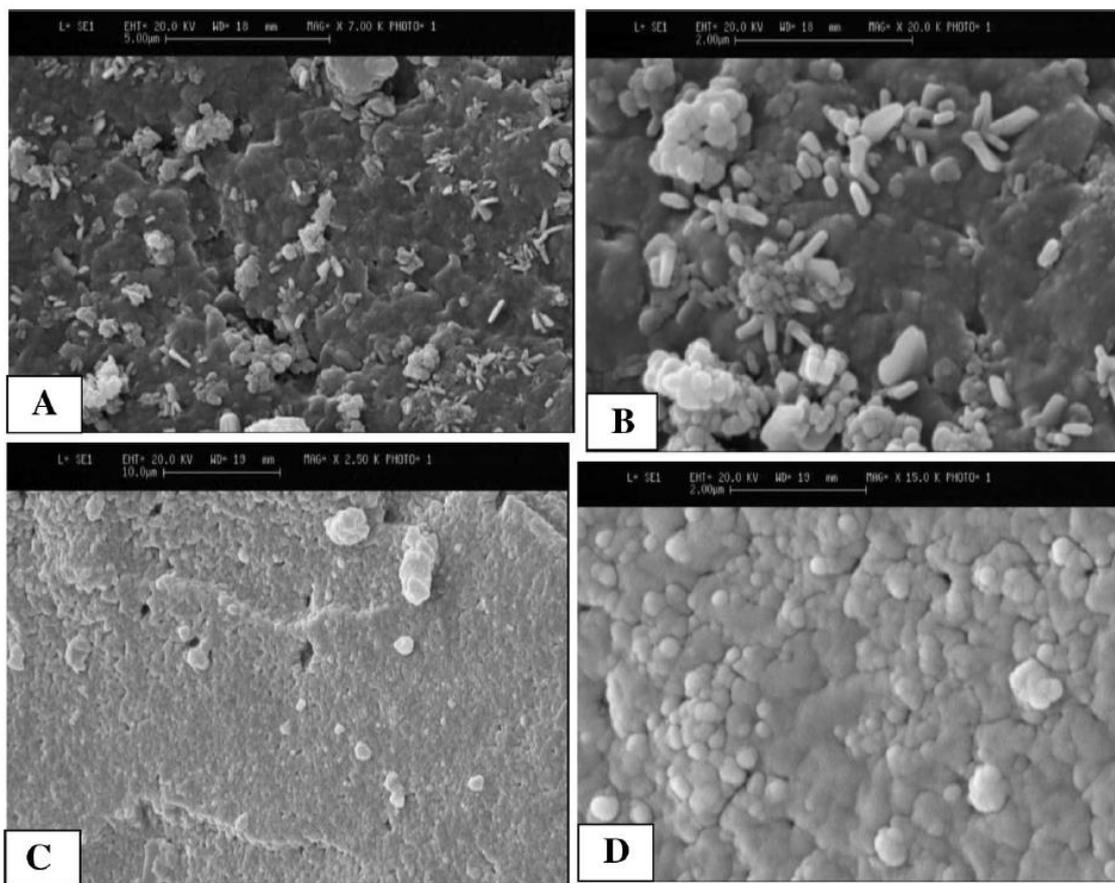
Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

presenza di colonie microbiche sulla superficie dello pneumatico biottrattato dopo 20 giorni di incubazione. Sono state anche studiate le proprietà fisiche e termo-meccaniche delle GT trattate con *DSMZ 583* che indicavano il potenziamento delle proprietà del campione di pneumatico rivulcanizzato rispetto al bianco.



Fotografie SEM della superficie delle GT trattate di *T. ferrooxidans 583*  
dopo 20 giorni di incubazione (A e B) e del bianco (C e D)

Le condizioni ottimali e il loro contributo alla desolfurazione biologica delle GT sulla base dell'analisi di Taguchi sono riportati nella tabella seguente.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

Factors	Level description	Level	Contribution
Powder size (mm)	$\leq 0.354$	1	18.015
Incubation time (d)	30 days	2	1.163
Agitation (rpm)	200 rpm	2	5.48
Washing solvent	Chloroform	2	1.393
Washing time (h)	1 h	1	10.91
Washing step	3	2	2.713
Acetone	+	2	7.593
Rest time during agitation	–	1	20.603
Shaking in washing	–	1	7.588
Powder amount (%)	5%	1	21.588
FeSO <sub>4</sub>	–	1	13.016
Total contribution from all factors			110.061
Current grand average of performance			10.501
Expected result at optimum condition			120.563

Pertanto, si può concludere che le condizioni adeguate in tale processo biologico risultano essere: 5% p/v di GT, dimensione delle maglie  $\leq 0,354$  millimetri, assenza di FeSO<sub>4</sub> nel terreno di coltura, lavaggio con etanolo (poiché è meno tossico con piccola differenza nei risultati rispetto al cloroformio) per 1 ora, nessun lavaggio con acetone, nessuna agitazione durante il lavaggio, incubazione di 20 giorni a 100rpm. Il metodo Taguchi per l'ottimizzazione della cultura e delle condizioni ambientali della *DSMZ 583* ha rivelato che la quantità e la dimensione delle maglie delle GT sono i fattori più importanti nella devulcanizzazione biologica della matrice degli pneumatici.



### **2.30 Devulcanizzazione efficace della gomma degli pneumatici effettuata utilizzando solventi eutettici profondi a base di cloruro di colina [30]. Effective devulcanization of ground tire rubber using choline chloride based deep eutectic solvents.**

L'effetto dei solventi eutettici profondi (DES) nella devulcanizzazione della gomma degli pneumatici da terra (GTR-Ground Tire Rubber) è stato approfondito in questo studio. Sono stati preparati tre diverse tipologie di DES, vale a dire ChCl:Urea, ChCl:ZnCl<sub>2</sub> e ZnCl<sub>2</sub>:Urea e sono state esaminate le loro proprietà fisico-chimiche. Nella tabella seguente sono indicate le formulazioni dei provini testati.

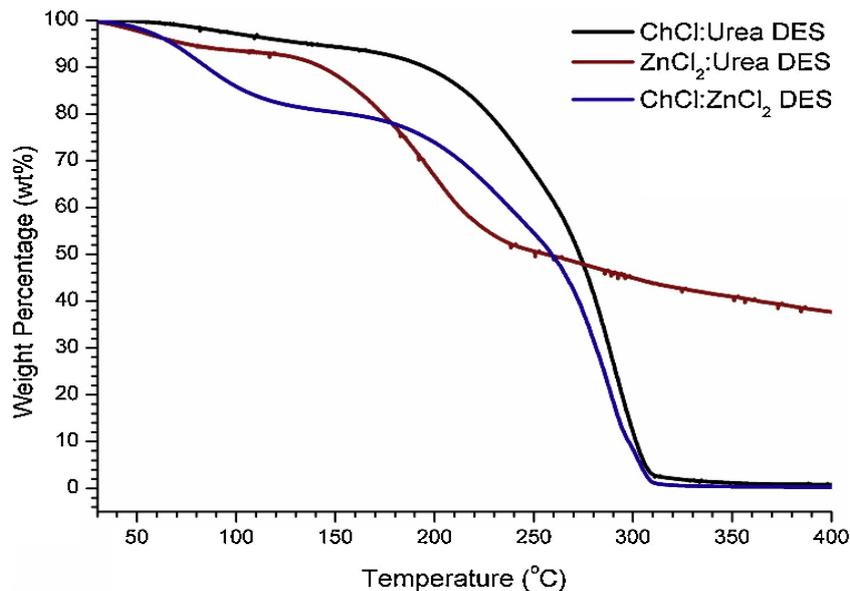
Mixture formulation of rubber to DES

DES type	GTR: DES mass ratio	Heating time [min]	Sample name	
DES A ChCl:urea (1:2)	1:20	5	1A	
		15	2A	
		30	3A	
	1:30	5	4A	
		15	5A	
		30	6A	
	1:40	5	7A	
		15	8A	
		30	9A	
DES B ZnCl <sub>2</sub> :urea (2:7)	1:20	5	1B	
		15	2B	
		30	3B	
	1:30	5	4B	
		15	5B	
		30	6B	
	1:40	5	7B	
		15	8B	
		30	9B	
	DES C ChCl:ZnCl <sub>2</sub> (1:2)	1:20	5	1C
			15	2C
			30	3C
1:30		5	4C	
		15	5C	
		30	6C	
1:40		5	7C	
		15	8C	
		30	9C	



La GTR è stata miscelata con vari DES che sono stati ulteriormente sottoposti a sonicazione e riscaldati a vari intervalli di tempo. In particolare la GTR è stata aggiunta a ciascun DES a diversi rapporti di massa di 1:20, 1:30 e 1:40, con una miscela totale fissata a 50 grammi per garantire che non si riduca l'area di contatto della superficie di devulcanizzazione. Successivamente, le miscele di gomma e DES sono state sonicate a 37kHz per 1h e sono state riscaldate usando un agitatore per piastre elettriche a 180°C e 300rpm con un tempo di riscaldamento variabile di 5, 15 e 30 minuti. Successivamente, i campioni trattati sono stati lavati con acqua, filtrati ed essiccati durante la notte in un forno a 70°C.

La temperatura di degradazione di ciascun DES è stata misurata utilizzando TGA per garantire che non si verifichi alcuna degradazione del solvente durante il processo di devulcanizzazione. Il grafico seguente mostra la percentuale di perdita di peso di tutti i DES in funzione della temperatura. E' stato riscontrato che il degrado iniziale era dovuto a una piccola percentuale di acqua presente nei DES e che tutte le tipologie studiate erano adatte per la devulcanizzazione senza subire evaporazione o degradazione.





UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

Il contenuto di umidità di tutti i DES è stato determinato per garantire l'efficacia e l'efficienza del solvente utilizzato durante la devulcanizzazione, per cui il valore ottenuto non deve superare il 3,0% in peso, a causa del fatto che un'alta percentuale del contenuto di acqua potrebbe influenzare in modo significativo e alterare le proprietà fisico-chimiche dei DES. Il dato relativo alla viscosità rappresenta uno dei parametri più importanti che deve essere considerato nel valutare la loro idoneità all'utilizzo, infatti i solventi a bassa viscosità sono principalmente preferiti grazie all'efficace trasferimento di massa e al basso consumo di energia. I DES sono generalmente noti per la loro elevata viscosità a causa delle interazioni elettrostatiche, delle forze di van der Waals e della forza del legame idrogeno presente. Mettendo in relazione l'ordine delle viscosità dei DES con l'ordine di devulcanizzazione efficace di ciascun DES è possibile notare che la viscosità risulta inversamente proporzionale alla percentuale di devulcanizzazione. Ciò può essere spiegato dal fatto che l'alto valore della viscosità inibisce o rallenta il processo di trasferimento di massa dei DES verso i ponti di zolfo nel GTR dove si verifica il processo di devulcanizzazione, che a sua volta ne diminuisce l'efficienza. Nell'applicazione generale del fluido viscoso, la riduzione della viscosità spesso viene eseguita con l'aiuto dell'acqua per aumentare il potere di solubilità del fluido e migliorarne i fenomeni di trasporto chimico. Inoltre, è stato anche scoperto in questo studio che l'elevata frazione solubile è correlata all'elevato degrado delle catene principali e il processo di devulcanizzazione favorisce l'utilizzo di solventi a bassa viscosità per un trasporto chimico efficiente. Infine, ChCl:Urea DES è stato identificato per fornire l'estensione più rapida e massima della devulcanizzazione seguita da ZnCl<sub>2</sub>:Urea e ChCl:ZnCl<sub>2</sub> DES, sebbene alcune discrepanze osservate potrebbero essere dovute all'eterogeneità di GTR.

I DES, particolarmente utilizzati nell'ambito delle sintesi organiche, non richiedono, rispetto ai solventi organici tradizionali operazioni di purificazione e sono riciclabili.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

### **3 ATTIVITA' DI SPERIMENTAZIONE DI UN POSSIBILE RECUPERO DEGLI PNEUMATICI FUORI USO**

Il rifiuto che si origina dalle attività di ricambio degli pneumatici o dalle attività di demolizione dei veicoli su cui gli pneumatici sono stati montati costituisce una risorsa preziosa e suscettibile di reimpiego in processi produttivi con rilevanti benefici ambientali, economici e sociali. Se raccolti e gestiti correttamente gli PFU possono però diventare una risorsa perché al loro interno contengono gomma, acciaio e fibre tessili che attraverso un processo di riciclo possono generare materie prime seconde. L'avvio del processo di recupero avviene a partire dalla triturazione degli pneumatici, che consente di estrarre l'acciaio e di ridurre la parte in gomma in quello che comunemente viene chiamato ciabattato. In un secondo momento questo prodotto viene sottoposto ad un ulteriore processo di triturazione in granulometrie sempre più piccole che possono essere utilizzate in vari prodotti, fino a ottenere il cosiddetto polverino di gomma, caratterizzato da una grande versatilità.

L'attività sperimentale in oggetto prevede un possibile recupero degli pneumatici fuori uso (PFU) addizionati a nanotubi di carbonio attraverso uno specifico processo produttivo meglio specificato in seguito. I nanotubi di carbonio (CNT) sono una delle forme allotropiche del carbonio assieme al grafene e ai fullereni. Possono essere descritti come cilindri cavi, originati dal ripiegamento di un foglio di grafene su sé stesso. Hanno un diametro nell'ordine del nanometro, lunghezza che può arrivare fino a 20cm e sono chiusi alle estremità da una porzione emisferica di fullerene. Il corpo del nanotubo è costituito da atomi di carbonio covalentemente legati, ibridati e distribuiti a nido d'ape. I nanotubi si presentano in due forme: a parete singola o SWCNT (Single Walled Carbon Nanotubes), formati da un singolo foglio di grafene avvolto su sé stesso e con diametro compreso fra 0,4 e 3nm, o a parete multipla (MWCNT, Multi Walled Carbon Nanotubes), strutturati come più cilindri concentrici collocati a distanza di 2-



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

3nm e tali da raggiungere fino a 100nm di diametro in totale. Le peculiarità che caratterizzano i nanotubi di carbonio sono:

- ✓ proprietà meccaniche, quali un'elevata resistenza alla trazione che però diminuisce all'aumentare delle imperfezioni;
- ✓ proprietà conduttrici, legate al loro carattere metallico o semimetallico e quindi alla capacità di trasmettere elettricità e calore.

L'innovazione di questa idea è rappresentata dalla intuizione di poter mescolare questi due materiali di partenza senza doverli additivare con sostanze chimiche, ma semplicemente miscelandoli e compattandoli attraverso l'utilizzo di una calandra specifica. Si possono così ottenere fogli di gomma aventi spessori (range 0.5-6mm) e consistenze diverse in funzione della percentuale in peso di nanotubi di carbonio inserita nella miscela che può variare tra 0.5 e 10%. Il prodotto finale si presenta di colore nero, lucido, compatto, elastico, caratterizzato da bassa rugosità e migliore resistenza alla lacerazione e allo strappo, quindi risulta resistente alle sollecitazioni meccaniche e idoneo per un impiego su larga scala in vari settori merceologici.

Il processo sopra descritto permette da una parte di trattare un rilevante problema ambientale relativo allo smaltimento degli pneumatici fuori uso senza l'utilizzo di additivi chimici e dall'altra di ottenere un prodotto finale che risulta essere idoneo per caratteristiche meccaniche, estetiche e funzionali per molteplici riutilizzi.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

## 4 CONCLUSIONI

Da normativa vigente la definizione di “Pneumatici fuori uso (PFU)” è: pneumatici, rimossi dal loro impiego a qualunque punto della loro vita, dei quali il detentore si disfi, abbia deciso o abbia l’obbligo di disfarsi e che non sono fatti oggetto di ricostruzione o di successivo riutilizzo”. Quindi, una volta esaurita la sua funzione primaria, ossia quella di “rivestimento esterno delle ruote dei veicoli”, lo pneumatico diventa rifiuto speciale non pericoloso e viene classificato PFU, con relativo codice CER 160103 che ne definisce la categoria secondo la direttiva 75/442/CEE.

Gli pneumatici fuori uso (PFU) sono una tipologia di rifiuto cosiddetta ‘permanente’: se lasciata in natura e in mare, necessita di centinaia di anni per degradarsi completamente; se gestita in modo corretto, invece, è riciclabile al 100%.

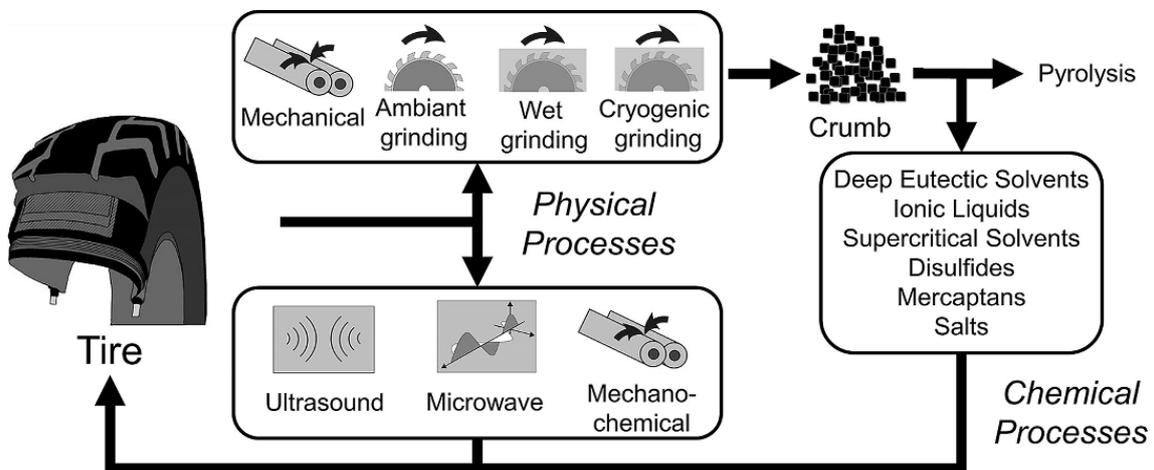
L'espansione dell'industria della gomma è continua. La produzione globale di gomma naturale (NR) e gomma sintetica è in costante aumento, il che significa che aumenta anche la quantità di rifiuti di gomma generati. I rifiuti di gomma non si decompongono facilmente, a causa della loro struttura reticolata e della presenza di stabilizzanti e altri additivi. Grandi quantità di rifiuti elastomerici, soprattutto sotto forma di pneumatici, vengono scaricati in luoghi non idonei, generando crescenti rischi ambientali. Le gomme non possono essere riciclate come termoplastici tramite metodi di ritrattamento relativamente semplici ed economici (ad esempio rifusione o rimodellamento).

Attualmente, il riciclaggio degli pneumatici è ancora più difficile, poiché la loro composizione chimica è riservata. Pertanto, il riciclaggio dei rifiuti di pneumatici è un problema globale e rappresenta una grande sfida per i ricercatori.

La finalità dell’attività di ricerca deve essere mirata allo screening di soluzioni ecosostenibili tese da una parte a diminuire i quantitativi di rifiuto tal quale da smaltire o da inviare ad idoneo destino e dall’altra a massimizzare e migliorare le tecnologie e le metodologie da applicare affinché si ottengano dei prodotti “green” riutilizzabili su vasta scala. Pertanto, lo studio in oggetto ha voluto esaminare con attenzione tutte le



peculiarità (chimiche, fisiche e meccaniche) del processo di devulcanizzazione con l'obiettivo di trasformare sempre più rifiuti in risorsa e creare opportunità concrete sia dal punto di vista economico che dal punto di vista della sostenibilità ambientale.



Lo scopo dell'attività deve essere sempre teso ad individuare e sviluppare nuove forme di riutilizzo dei materiali ed al tempo stesso garantire la qualità dei prodotti derivanti dal riciclo degli pneumatici fuori uso (PFU).

Lo studio bibliografico effettuato in merito ai vari processi di devulcanizzazione ed i risultati fino ad ora ottenuti dalle sperimentazioni effettuate in laboratorio devono essere implementati con l'obiettivo primario della salvaguardia dell'ambiente, mirando all'ottenimento di sistemi in grado di tracciare, verificare e certificare le effettive modifiche avvenute nei materiali di partenza.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

## **BIBLIOGRAFIA**

- [1] Lucia Asaro, Michel Gratton, Said Seghar, Nourredine Ait Hocine - *Recycling of rubber wastes by devulcanization - Resources, Conservation & Recycling* 133 (2018) 250-262.
- [2] Fabiula D.B. de Sousa, Aline Zanchet, Carlos H. Scuracchio - *From devulcanization to revulcanization: challenges in getting recycled tire rubber for technical applications – ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2019, 7, 8755-8765.
- [3] Dan Dobrota, Gabriela Dobrota - *An innovative method in the regeneration of waste rubber and the sustainable development - Journal of Cleaner Production* 172 (2018) 3591-3599.
- [4] Said Seghar, Lucia Asaro, Nouredine Ait Hocine – *Experimental Validation of the Horikx Theory to be Used in the Rubber Devulcanization Analysis – Journal of Polymers and the Environmental* (2019) 27:2318-2323.
- [5] W.K. Dierkes, K. Dijkhuis, H.V. Hoek, J.W.M. Noordermeer, L.A.E.M. Reuvekamp, S. Saiwari & A. Blume - *Designing of cradle-to-cradle loops for elastomer products - Plastic, Rubber and Composites Macromolecular Engineering* 48:1, 3-13, DOI: 10.180/14658011.2018.1464781.
- [6] M. Meysami, C. Tzoganakis, P. Mutyala, S.H. Zhu, M. Bulsari - *Devulcanization of scrap tire rubber with supercritical CO<sub>2</sub>: a study of the effects of process parameters on the properties of devulcanized rubber - International polymer Processing XXXII* (2017) 2.
- [7] Malihe Sabzekar, Mahdi Pourafshari Chenar, Seyed Mohammadmahdi Mortazavi, Majiid Kariminejad, Said Asadi, Gholamhossein Zohuri - *Influence of process variables on chemical devulcanization of sulfur-cured natural rubber - Polymer Degradation and Stability* 118 (2015) 88-95.
- [8] Soumyajit Ghorai, Satyaban Bhunia, Madhusudan Roy, Debapriya De - *Mechanochemical devulcanization of natural rubber vulcanizate by dual function disulfide chemicals - Polymer Degradation and Stability* 129 (2016) 34-46.
- [9] Sitisaiyidah Saiwari, Kamaruddin Waesateh, Natinee Lopattananon, Anona Thititammawong, Azizon Kaesamam - *Study on reuse of diphenyl disulfide-devulcanized*



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

- natural rubber from truck tires - Macromolecular Symp. 2015, 354, 155-162 DOI: 10.1002/masy.201400103.*
- [10]Rafael Barbosa, Anderson Thadeu Nunes, Josè Donato Ambrosio - *Devulcanization of natural rubber in composites with distinct crosslink densities by twin-screw extruder - Materials Research 2017; 20 (Suppl. 2): 77-83 DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0956>.*
- [11]Sandip Rooj, Ganesh C. Basak, Pradip K. Maji, Anil K. Bhowmick - *New route for devulcanization of natural rubber and the properties of devulcanized rubber - J. Polym. Environ. (2011) 19:382-390 DOI 10.1007/s10924-011-0293-5.*
- [12]Fabiula D.B. de Sousa, Carlos H. Scuracchio, Guo-Hua Hu, Sandrine Hoppe - *Devulcanization of waste tire rubber by microwaves - Polymer Degradation and Stability 138 (2017) 169-181.*
- [13]Anwar Faliq Bin Musidin, Xavier Colom Fajula - *Microwave devulcanization of ground tyre rubber (GTR) and characterization of various types - Universitat Politecnica de Catalunya BarcelonaTech 10-jun-15.*
- [14]Pipat Thaicharoen, Patchanita Thamyongkit, Sirilux Poompradub - *Thiosalicylic acid as a devulcanizing agent for mechano-chemical devulcanization - Korean j. Chem. Eng. 27(4) 1177-1183 (2010).*
- [15]Xiaojie Zhang, Prosenjit Saha, Lan Cao, Huan Li, Jinkuk Kim - *Devulcanization of waste rubber powder using thiobisphenols as novel reclaiming agent - Waste Management 78 (2018) 980-991 Contents list available at ScienceDirect.*
- [16]Boripat Sripornsawat, Sitisaiyidah Saiwari, Skulrat Pichaiyut, Charoen Nakason - *Influence of ground tire rubber devulcanization conditions on properties of its thermoplastic vulcanizate blends with copolyester - European Polymer Journal 85 (2016) 279-297 Contents lists available at ScienceDirect.*
- [17]P.A. Malinova, N.T. Dishovsky, A.Tz. Tzanev - *Study on the influence of devulcanization conditions on the reclaim-based vulcanizates operation characteristics - Bulgarian Chemical Communications, Volume 49, Number 2, (pp. 436-443) 2017.*



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

- [18] Krzysztof Formela, Magdalena Cysewska, Josef T. Haponiuk - Thermomechanical reclaiming of ground tire rubber via extrusion at low temperature: efficiency and limits - Department of Polymer Technology - Journal of Vinyl & Additive Technology 2016.
- [19] Can Jiang, Yousheng Zhang, Li Ma, Ling Zhou, Hui He - Tailoring the properties of ground tire rubber/high-density polyethylene blends by combining surface devulcanization and in-situ grafting technology - Materials Chemistry and Physics 220 (2018) 161-170.
- [20] Xiang Li, Xiao-Qing Deng, Chao Dong - Effect of temperature on devulcanization of waste sidewall rubber by supercritical ethanol - Article of Journal Braz. Chem. Soc., Vol.29, No. 10, 2169-2179, 2018 <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20180093>.
- [21] Junliang Liu, Ping Liu, Xingkai Zhang, Ping Lu, Xu Zhang, Ming Zhang – Fabrication of magnetic rubber composites by recycling waste rubber powders via a microwave-assisted in situ surface modification and semi-devulcanization process – Chemical Engineering Journal 295 (2016) 73-79.
- [22] Mei Shen, Juan Liu, Zhenxiang Xin – Mechanical properties of rubber sheets produced by direct molding of ground rubber tire powder – Journal of Macromolecular Science Part B 2019 vol.58 16-27.
- [23] Daniel Abel Simon, David Pirityi, Peter Tamas-Benyei, Tamas Barany – Microwave devulcanization of ground tire rubber and applicability in SBR compounds – Journal of Applied Polymer Science 48351 (2019) doi:10.1002/app.48351.
- [24] Said Seghar, Lucia Asaro, Morena Rolland-Monnet, Nourredine Ait Hocine – Thermo-mechanical devulcanization and recycling of rubber industry waste – Resources, Conservation & Recycling 144 (2019) 180-186.
- [25] Lukasz Zedler, Marek Klein, Mohammad Reza Saeb, Xavier Colom, Javier Canavale and Krzysztof – Synergistic effects of Bitumen Plastification and Microwave Treatment on Short-Term Devulcanization of Ground Tire Rubber – Polymers 2018, 10, 1265; doi:10.3390/polym10111265.
- [26] Mona Y. Elnaggar, El Sayed Fathy, Enas Amdeha, Medhat M. Hassan – Impact of Gamma Irradiation on Virgin Styrene Butadiene Rubber Blended with Ultrasonically Devulcanized Waste Rubber – Polymer Engineering and Science 2018, 10, 1265 doi:10.3390/polym10111265 – [www.mdpi.com/journal/polymers](http://www.mdpi.com/journal/polymers).



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA E  
INDUSTRIALE**

Via Branze, 38 - 25123 BRESCIA  
Codice Fiscale 98007650173 - Partita IVA 01773710171  
Tel. 030/3715.523 – Fax. 030/3702448



**SPIN-OFF PARTECIPATO DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI  
BRESCIA**

Via Aldo Moro, 34 – 25124 BRESCIA  
Codice Fiscale e Partita IVA 03403820982  
Tel. 030/6595057 – Fax 030/6595250

- [27] Rodrigo Diaz, Gael Colomines, Edith Peuvrel-Disdier, Remi Deterre – *Thermo-mechanical recycling of rubber: Relationship between material properties and specific mechanical energy* – *Journal of Materials Processing Tech.* 252 (2018) 454-468.
- [28] Johannes W. van Hoek, Geert Heideman, Jacques W.M. Noordermeer, Wilma k. Dierkes, Anke Blume – *Implications of the Silica as Active Filler in Passenger Car Compounds on their Recycling Options* – *Materials* 2019, 12, 275 doi:10.3390/ma12050725.
- [29] Farideh Ghavipanjeh, Zhila Ziaei Rad, Mohammad Pazouki – *Devulcanization of Ground Tires by Different Strains of Bacteria: Optimization of Culture Condition by Taguchi Method* – *Journal of Polymers and Environment* (2018) 26:3168-3175.