



# **Università degli Studi di Padova**

Dipartimento di Tecnica e Gestione dei Sistemi Industriali

Corso di Laurea Triennale in Ingegneria Gestionale

Tesi di Laurea

## ***Studio del processo di decoating di componenti in lega d'alluminio tramite analisi termica***

*Relatore: Ch.mo Prof. Giulio Timelli*

*Correlatore: Ing. Stefano Capuzzi*

*Laureanda: Maria Kononova*

*Anno Accademico: 2014 – 2015*



*A mamma e papà*



## INDICE

<b>Sommario .....</b>	<b>3</b>
<b>Introduzione .....</b>	<b>5</b>
<b>Capitolo 1: L'alluminio secondario e il processo di de-coating .....</b>	<b>7</b>
1.1 Alluminio.....	7
1.2 Alluminio secondario .....	7
1.2.1 Vantaggi e sfide del riciclaggio .....	8
1.2.2 Alluminio secondario e il suo rivestimento .....	11
1.3 <i>De-coating</i> .....	13
1.3.1 Benefici del de-coating .....	16
1.3.2 Tipologie di <i>de-coating</i> termico .....	17
<b>Capitolo 2: Analisi termica.....</b>	<b>21</b>
2.1 Analisi Termica e tecniche .....	21
2.2 Calorimetria differenziale a scansione .....	22
2.2.1 DSC a compensazione di energia .....	23
2.2.2 DSC a flusso di calore .....	23
2.2.3 Effetti di disturbo .....	24
2.2.4 Atmosfera controllata .....	25
2.2.5 Velocità di riscaldamento/raffreddamento.....	25
2.3 Analisi curva DSC .....	27
2.3.1 Reazioni allo stato solido .....	27
2.3.2 Reazioni passaggio di stato liquido solido.....	27
2.3.3 Misurazione flusso di calore .....	28
2.3.4 Derivate della curva .....	28
<b>Capitolo 3 : Procedura sperimentale.....</b>	<b>31</b>
3.1 Strumenti di analisi.....	31
3.2 Preparazione del provino .....	32
3.3 Creazione della procedura di analisi.....	34
3.4 Composizione dei rivestimenti .....	34

3.5 Elaborazione della curva.....	36
3.6 Analisi di ripetibilità.....	37
<b>Capitolo 4 : Presentazione dei risultati e delle elaborazioni svolte.....</b>	<b>39</b>
4.1 Risultati riportati.....	41
4.2 Confronto rivestimenti.....	60
<b>Conclusioni.....</b>	<b>65</b>
<b>Bibliografia .....</b>	<b>67</b>

## SOMMARIO

L'obiettivo di questo elaborato è di studiare il processo termico di *de-coating* per le diverse leghe di alluminio tramite calorimetria differenziale a scansione DSC.

Per raggiungere questo obiettivo sono stati presi diversi campioni di rottami e si sono studiate le reazioni di scissione e combustione, che avvengono durante il trattamento termico dei campioni, attraverso l'elaborazione delle curve ottenute dall'analisi DSC. Elaborando i dati ottenuti dall'analisi termica dei campioni si è voluto inoltre ricavare l'energia di attivazione delle due reazioni caratterizzanti il processo termico di *de-coating*.

Nel primo capitolo viene fatta una panoramica generale su cos'è l'alluminio, quali sono le diverse tipologie di alluminio secondario presente sul mercato e i suoi rivestimenti e su cosa sia e come viene effettuato il processo di *de-coating* termico.

Nel secondo capitolo vengono definiti l'analisi termica, le modalità e i strumenti con i quali questa viene effettuata. Ci si concentra in particolare sulla calorimetria differenziale a scansione (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC), evidenziandone pregi e difetti e soffermandosi sulle varie analisi che si possono effettuare.

Nel terzo capitolo si descrive la strumentazione utilizzata, il procedimento sperimentale che è stato impostato per l'analisi termica in laboratorio, la preparazione dei provini e la procedura di elaborazione della curva ottenuta tramite software.

Nel quarto capitolo infine si riportano i risultati sperimentali ottenuti per ogni tipo rivestimento mettendoli quindi in confronto tra loro. In questo capitolo si vuole individuare se vi siano relazioni tra la temperatura di scissione e combustione dei diversi colori del rivestimento alle stesse velocità di riscaldamento e come la velocità di riscaldamento possa influire sulle reazioni stesse. Infine viene comparata l'energia di attivazione della scissione e della combustione.

## **РЕЗЮМЕ**

*Целью данного исследования является изучение термического процесса de-coating для различных алюминиевых сплавов с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии ДСК. Для достижения этой цели были проанализированы различные образцы алюминиевого лома и изучена реакция распада и горения которые происходят во время термической обработки образцов, посредством анализа кривых, отображающих процессы в ДСК. Обработывая данные, полученные в результате термического анализа образцов, была выведена энергия активации характерных реакций термического процесса de-coating.*

*В первой главе даны общие сведения об алюминии, типе вторичного алюминия и его покрытии, находящихся в рыночном обороте, и описание термического процесса de-coating.*

*Во второй главе дается характеристики термического анализа, методов и инструментов, использованных во время исследования. Особое внимание было уделено дифференциальной сканирующей калориметрии (Differential Scanning Calorimetry, DSC), выявлению преимуществ и недостатков данного метода и описанию возможных типов анализа.*

*В третьей главе дается описание измерительных приборов, экспериментальной процедуры, использованной в термическом лабораторном анализе, подготовки проб и процессов обработки кривых, полученных с помощью программного обеспечения.*

*В четвертой главе собираются экспериментальные результаты достигнутые посредством анализа кривых для каждого типа покрытия и дается их сравнительный анализ. Данная глава посвящена анализу возможной связи температуры распада и горения образцов, покрытых различным цветовым напылением, от скорости разогрева и как это скорость может влиять на эти реакции. В итоге сравнивается энергия активации процессов распада и горения.*



## INTRODUZIONE

Il riciclaggio è una delle strade per un futuro sostenibile ed ecologico. Attualmente il consumo delle risorse naturali del pianeta è infatti superiore alla produzione delle stesse : il 20 Agosto 2015 è stato l' Earth Overshoot Day che segna la data in cui l'umanità ha esaurito il suo budget ecologico per un anno. Questo significherà che stiamo vivendo oltre il limite. Dopo questa data manterremo il nostro debito ecologico prelevando stock di risorse ed accumulando anidride carbonica in atmosfera.

Un metallo che si presta con ottimi risultati all'attività di recupero e riciclaggio è l'alluminio.

Il 90% dell'alluminio presente sul mercato italiano proviene infatti dal riciclaggio e non differisce minimamente da quello ottenuto dal minerale originario. Per il riciclo dell'alluminio si utilizza solamente il 12% dell'energia necessaria alla produzione di alluminio primario, inoltre si ha una riduzione delle emissioni e dei rifiuti generati superiore al 90%.

L'alluminio viene spesso ricoperto da uno strato sia ai fini protettivi che decorativi del materiale. Questa è una delle problematiche che si affrontano durante la fase del riciclaggio. Una pratica comune era quella di caricare direttamente il materiale rivestito o con altri agenti contaminanti nel forno di fusione insieme al resto del rottame. Questo provoca diversi effetti dannosi per l'ambiente, dovuti alle emissioni nocive, riduce la qualità del metallo, a causa della contaminazione dell'ossidazione di quest'ultimo e da un punto di vista economico, per via dell'utilizzo dei sali.

Il de-coating termico è il processo attraverso il quale la vernice, l'inchiostro, la carta, la plastica e l'olio vengono rimossi dalla superficie del materiale in alluminio ai fini ed è uno dei metodi innovativi per l'ottimizzazione del riciclaggio dell'alluminio. In questo elaborato si è analizzato questo processo per i prodotti in lega di alluminio tramite l'analisi termica. Attraverso queste tecniche si possono misurare molti segnali tra cui, la variazioni del flusso di calore in funzione della variazione della temperatura e del tempo, la variazione della massa, il modulo elastico e molte altre proprietà utili per la caratterizzazione del materiale in esame. L'elaborato ha lo scopo, attraverso l'elaborazione delle curve ottenute dall'analisi DSC, di monitorare i fenomeni di scissione e combustione al fine di ottimizzare il processo di *de-coating* termico.



# CAPITOLO 1

## L'alluminio secondario e il processo di *de-coating*

### 1.1 Alluminio

L'alluminio è, per abbondanza, il terzo elemento, dopo ossigeno e silicio, e il primo metallo della crosta terrestre (più dell'8%), dove è presente sotto forma di minerali complessi anche molto differenti tra loro. [1]

L'utilizzo dell'alluminio su scala industriale risale a poco meno di un secolo fa e da allora l'industria ha subito una notevole crescita ed è ora seconda solamente a quella dell'acciaio. Il significativo aumento dell'utilizzo dell'alluminio, avvenuto negli anni successivi alla Seconda Guerra Mondiale, ha portato l'industria a produrre una vasta gamma di prodotti in alluminio come lattine, attrezzature sportive, infissi e migliaia di altri prodotti.

Il minerale più importante, e punto di partenza per la produzione del cosiddetto alluminio primario, è la bauxite, costituita principalmente da ossidi di alluminio idrato ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). L'alluminio viene estratto dalla bauxite tramite il *Processo Bayer*, nel quale la bauxite viene trattata con idrossido di sodio ( $\text{NaOH}$ ) il quale, reagendo con l'alluminio, produce idrossido di alluminio per precipitazione. L'idrossido viene quindi essiccato e calcinato fino ad ottenere allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). L'ossido di alluminio viene quindi sottoposto a elettrolisi in un bagno di criolite fusa ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ); l'alluminio metallico si riduce al catodo e l'ossigeno si combina con l'anodo di grafite a formare l'anidride carbonica. Questo processo, molto dispendioso da un punto di vista energetico, è stato l'unico utilizzato per produrre alluminio primario dal 1800.

### 1.2 Alluminio secondario

Negli ultimi decenni la produzione mondiale dell'alluminio iniziò a utilizzare i rottami di alluminio recuperati dagli scarti aziendali e da quelli dei consumatori, per produrre, tramite il processo di rifusione, quello che viene comunemente chiamato alluminio

secondario.

L'alluminio possiede caratteristiche ottimali per il riciclo: può essere riciclato al 100% e riutilizzato all'infinito per dar vita ogni volta a nuovi prodotti.

Circa il 90% dell'alluminio prodotto in Italia proviene dal riciclo e non differisce per nulla da quello ottenuto dal minerale originale poiché le caratteristiche fondamentali del metallo rimangono invariate.[2]

Il processo di riciclaggio dell'alluminio inizia sempre con la ricerca della materia prima, prosegue con la sua lavorazione e diversi tipi trattamenti, quindi si conclude con i vari passaggi di fusione. Il metallo viene successivamente rifinito, fuso in lingotti oppure laminato in fogli e quindi spedito ai consumatori.

I rottami dai quali si ottiene l'alluminio secondario possono essere suddivisi in due famiglie: *new scarp* e *old scrap*.

I primi sono gli scarti di produzione. Sono generalmente puliti e quindi non necessitano di processi particolari di pulizia. La loro composizione è nota e quindi si conoscono le impurità presenti. Gli scarti di una lamiera da cui vengono ricavate la parti superiori ed inferiori delle lattine sono un classico esempio di rottame nuovo.

Gli *old scrap* sono invece tutti quegli oggetti di alluminio che vengono recuperati dal riciclo, dalla lattina usata all'automobile. Questi devono essere puliti, disassemblati da altre parti non in alluminio e soprattutto non si conosce l'esatta composizione chimica del materiale che si otterrà, in particolare per quanto riguarda le impurità. Infatti, se attraverso determinati processi, è possibile separare l'alluminio da altro materiale, molte impurità, soprattutto in piccole quantità, sono difficilmente eliminabili rendendo complicato ottenere la composizione chimica voluta.

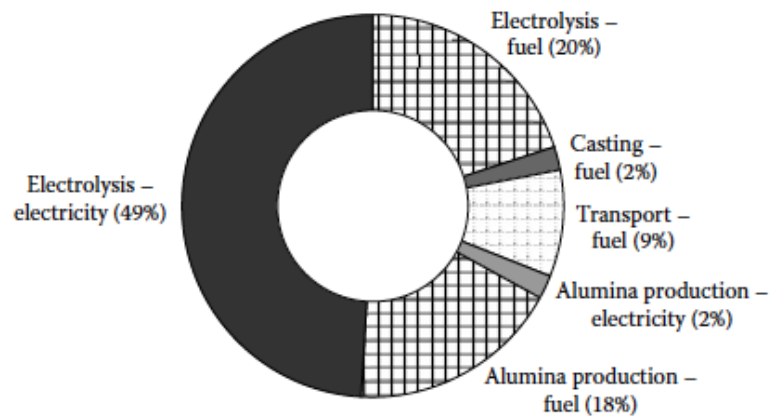
### **1.2.1 Vantaggi e sfide del riciclaggio**

Ci sono diversi vantaggi nel produrre alluminio secondario anziché primario[3]:

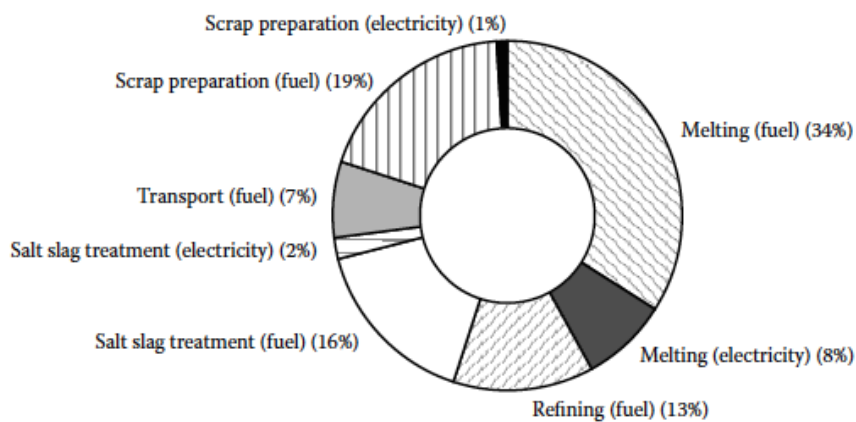
- **Risparmio energetico:** la produzione di alluminio primario richiede un notevole utilizzo di energia. La maggior parte dell'energia viene impiegata durante l'elettrolisi dell'allumina. E' necessario il combustibile fossile per produrre gli elettrodi di grafite e per fondere i lingotti prodotti dall'elettrolisi, inoltre è necessaria una notevole quantità di energia per vincere la resistenza dell'elettrolita e spezzare l'allumina dissolta nel bagno. I 113 GJ per tonnellata, descritti nella Figura 1.1, sono quelli utilizzati nominalmente per la produzione

di alluminio primario, mentre, considerando l'inefficienza della produzione di elettricità, il consumo totale di energia sale a 174 GJ/ton.

L'energia utilizzata per produrre alluminio secondario è invece nettamente inferiore, come mostrato in Figura 1.2. Qui la maggior parte dell'energia viene utilizzata durante il processo di fusione che può essere eseguito utilizzando combustibili fossili oppure energia elettrica. In entrambi i casi l'utilizzo di energia è ridotto dell'88% rispetto a quella necessaria per la produzione di alluminio primario. Considerando anche le inefficienze energetiche il consumo totale di energia per tonnellata, necessario per produrre alluminio secondario, arriva a 20GJ; anche in questo caso nettamente inferiore dell'88% rispetto alla produzione di alluminio primario.



**Figura 1.1** Utilizzo energetico (113 GJ /ton) [4]



**Figura 1.2** Utilizzo energetico per la produzione di alluminio secondario. (13,6 GJ/ton) [4]

- **Riduzione dei rifiuti:** la produzione di alluminio primario genera rifiuti solidi in ogni fase. Il rifiuto più significativo è il residuo di fango rosso generato durante la purificazione di allumina. I rifiuti generati durante la produzione di alluminio secondario, che sono principalmente sali creati durante la rifusione, hanno volumi nettamente inferiori. E' stimato, in Europa, che i rifiuti solidi generati durante la produzione di alluminio secondario sono inferiori del 90% rispetto a quelli generati durante la produzione di alluminio primario.
- **Riduzione delle emissioni:** la produzione di alluminio primario genera emissioni sia pericolose (fluoruri, anidride solforosa) che non (anidride carbonica). La produzione di alluminio secondario ha le sue sfide nel campo della riduzione delle emissioni, ma in ogni caso queste sono inferiori del 90% rispetto alla produzione di alluminio primario.

L'industria del riciclo di alluminio deve affrontare diverse sfide, tra le quali:

- **Garantire un adeguato approvvigionamento:** i rottami di alluminio non si trovano localizzati in un unico punto, ma sono sparsi sul territorio, quindi una delle sfide è quella di organizzare un sistema di raccolta economico.
- **Controllo delle emissioni:** le fonderie sono solitamente situate in aree urbane e quindi soggette a rigide normative sulle emissioni. Inoltre le potenziali emissioni dei produttori di alluminio secondario sono notevolmente diverse rispetto a quelle di alluminio primario. Il trattamento di alluminio grasso e oleoso insieme ai rottami rivestiti con resine organiche e lacche, produce emissioni gassose con componenti organiche che devono essere eliminate.
- **Trattamento e smaltimento dei sottoprodotti:** il riciclaggio di alluminio produce rifiuti solidi che non si generano durante la produzione di alluminio primario. Uno dei rifiuti più importanti, generati durante questo processo, è il *saltcake*, un residuo che si genera durante la fusione con il flusso di sale.

### 1.2.2 Alluminio secondario e il suo rivestimento

L'alluminio viene spesso rivestito con materiale organico ed inorganico oppure può essere contaminato da impurità durante il suo ciclo di vita.

Sul mercato sono presenti differenti tipologie di *old scrap* di alluminio e generalmente vengono classificati in base al livello di composti organici volatili (VOCs). Questi livelli sono generalmente espressi in percentuale rispetto al peso totale del rottame. Le tipologie di rottame vengono quindi raggruppate in tre aree principali [5]:

- **Rottami a basso contenuto di VOCs.** Sono i rottami contenenti una percentuale di VOCs inferiore al 5%. Questa è la tipologia di materiali più comuni e facilmente lavorabili.
- **Rottami a medio contenuto di VOCs.** Sono rottami di alluminio contenenti un tenore di composti organici volatili compreso tra 6-25%. Questo tipo di materiale è sempre tra i più diffusi ma più difficili da lavorare. Tendono ad avere un valore residuo inferiore e quindi sono meno appetibili per il riciclo.
- **Rottami ad alto contenuto di VOCs.** Sono rottami contenenti un tenore di composti organici volatili superiore al 25%. Questo gruppo di materiali è più difficile da trattare, ma vengono utilizzati per i siti di riempimento di terra. A causa dell'aumento dei costi per il riempimento il riciclaggio di questo tipo di materiale è diventato molto più allettante nonostante gli elevati costi di lavorazione.

Nella Tabella 1.1 sono elencati i vari prodotti di alluminio e il peso percentuale dei prodotti costituiti da materiale organico.

Scrap Type	Coating/Structure	Coating Wt. (%)
Aerosol	Lacquers, paints	2–3
Capstock	Polymers, lacquers	30
Converted foil	Inks, lacquers	7
DSD (flexible packaging)	Various	<85
Epoxy strip	Epoxy, paint	6
Frag	Oil, paint, polymers	<4
Lid stock	Vinyls	8
New lithographic plate	Phenolic resin, paper	<4
Mill foil	Rolling oils	<10
Paper laminate	Paper, inks	50-60
Plastic laminate	Polymers, inks, wax	40-90
Painted sidings	Paints	3
Tube laminate	Polymers, lacquers	70
Turnings	Cutting oils	<20
UBC/new can stock	Lacquers, paints	2–3
Used lithographic plate	Phenolic resin, inks	2
Window frames	Thermolacquers, resins	21

**Tabella 1.1** : Prodotti di alluminio e i suoi rivestimenti. [6]

La parte organica del rivestimento comprende componenti volatili come il petrolio, solventi e depositi di base carbonio. Questi materiali vengono rimossi con qualsiasi sistema di *de-coating* termico e danno luogo alla generazione di composti organici volatili nel flusso dei gas di scarico. La porzione inorganica del rivestimento è invece costituita da cenere, filler e pigmenti. I tipici pigmenti inorganici sono basati sul biossido di titanio e ossido di zinco e sono prevalenti nel materiale di confezionamento come le lattine per bevande. I sistemi basati sulla rimozione termica del rivestimento non sono in grado di rimuovere questi composti e solitamente rimangono sulla



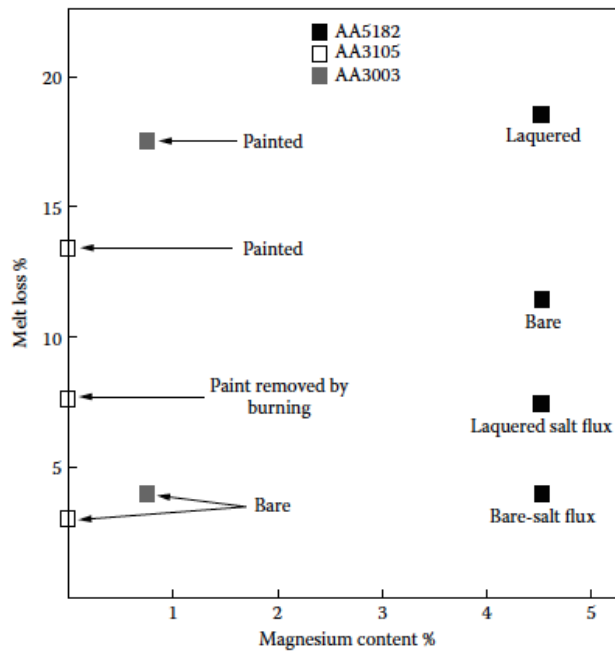
superficie del rottame con un colore bianco e di consistenza friabile. Alcuni di questi componenti possono essere rimossi utilizzando un forno rotativo. Le sostanze inorganiche possono arrivare fino al 50% del peso totale dei rivestimenti in alcuni tipi di scarti di imballaggio. Altri contaminanti che possono essere presenti sono acqua, olio, sabbia, tipici del post-consumo. Questi giocano un ruolo nel processo di *de-coating* e contribuiscono alla formazione di gas di scarico e la loro successiva elaborazione.

### **1.3 De-coating**

Sul mercato esiste una grande varietà di prodotti in alluminio che, di conseguenza, possiedono una vasta gamma di rivestimenti. Il *de-coating* (asportazione dello strato superficiale) è il processo attraverso il quale la vernice, l'inchiostro, la carta, la plastica e l'olio vengono rimossi dalla superficie del materiale in alluminio ai fini della sua riciclabilità. [7]

Una pratica tipica fino al 1980 era quella di caricare direttamente il materiale rivestito o con altri agenti contaminanti nel forno di fusione insieme al resto del rottame. Ciò aveva diversi effetti dannosi[3]:

- Il materiale organico, una volta caricato nel forno, bruciava con conseguente fumo e fuliggine pericolosi per la salute sul luogo di lavoro e per la difficoltà di filtraggio e rimozione dai gas di scarico dell'impianto (plant off-gas).
- Bruciando il rivestimento quest'ultimo riscalda il metallo sottostante causandone l'ossidazione come si nota in Figura 1.3 che mostra la perdita di colata di vari tipi di rottami, con e senza rivestimento, caricati direttamente nella fornace. Si può notare che i rottami pitturati o laccati si ossidano maggiormente rispetto al rottame puro, indipendentemente dalla lega. La fusione con flusso di sale aiuta il processo, ma la perdita di materiale rimane comunque superiore al 5%.
- Oltre alla fuliggine e al fumo esistono altre emissioni dannose, derivanti dalla combustione del rivestimento, come la diossina e furano. La diossina e il furano si formano maggiormente a temperature elevate e sono considerate pericolose anche in minime quantità.

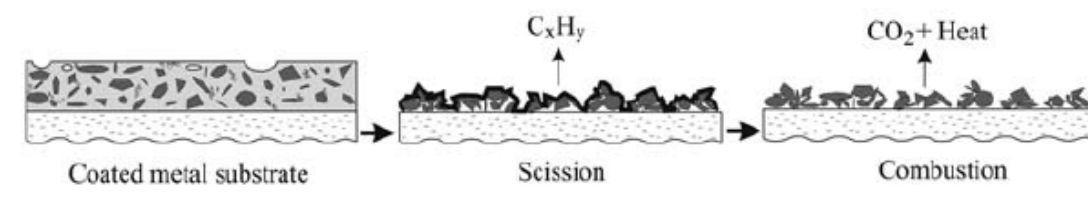


**Figura 1.3** Effetto della lega e del rivestimento sulla perdita di colata in rifusione flussata e senza flusso. [8]

A causa di questi motivi i rottami con rivestimento o impurità divennero indesiderati in alcune aziende di produzione di alluminio secondario, i meno popolari tra questi erano specialmente le lattine poiché erano difficili da immergere nella colata e c'era un'elevata perdita di materiale. La crescente popolarità delle lattine di alluminio e lo sviluppo delle strutture per il riciclaggio ha incoraggiato la ricerca nel trovare soluzioni migliori per rimuovere grasso e lacche dalla superficie del rottame.

La rimozione termica dei rivestimenti organici aiuta a prevenire i suddetti problemi. Durante il processo di *de-coating* termico avvengono principalmente due fasi: scissione ed combustione. Come si può vedere nella Figura 1.4, durante la scissione avviene l'evaporazione e la pirolisi del rivestimento che generano gas, catrame liquido e uno strato carbonizzato. I gas generati in questa fase e la combustione delle componenti organiche producono energia che può essere utilizzata per il riscaldamento del sistema stesso. Successivamente, nella fase di combustione, il residuo di carbone reagisce con l'ossigeno generando CO, CO<sub>2</sub> e calore lasciando sulla superficie i pigmenti inorganici del rivestimento e particelle riempitive (filler) della parte organica del rivestimento. La rimozione della parte inorganica (in particolare TiO<sub>2</sub>) del

rivestimento, che non reagisce al *de-coating* termico, è altresì necessaria in quanto dopo il processo rimane sulla superficie del metallo e finisce nelle scorie quanto il rottame viene rifuso. Questo aumenta la perdita di materiale durante la fusione e l'aumento delle scorie e quindi ha bisogno di essere trattato nuovamente.



**Figura 1.4** : Rappresentazione schematica del processo di *de-coating* termico. [9]

Durante il processo di *de-coating* il rottame deve essere riscaldato ad una temperatura di 500-630°C in base al gas utilizzato nel processo e alla composizione dello strato organico. I parametri importanti da tenere sotto osservazione durante questo processo sono la temperatura del gas ed il tempo di permanenza, quindi per ottimizzare il processo di *de-coating* dell'alluminio è necessario determinare il tempo, la temperatura e l'atmosfera ottimali nel reattore per rimuovere il rivestimento, mentre la sottoesposizione (rimozione incompleta del rivestimento) e la sovraesposizione (ossidazione dell'alluminio dopo la rimozione del rivestimento) sono da evitare. Questo processo, in ogni caso, non è adatto a substrati termicamente fragili oppure a rivestimenti organici resistenti alle alte temperature. [9]

Quindi riassumendo il processo di *de-coating* ha diversi obiettivi:

- Rimozione completa del materiale organico dalla superficie del rottame;
- Minimizzazione dell'ossidazione sulla superficie del rottame;
- Riduzione delle emissioni nocive come i VOCs (composti organici volatili), diossine/furani e di ossido di azoto;
- Impiego del valore carburante del materiale organico al fine di rendere il processo autotermico ed in grado di sopperire al proprio fabbisogno energetico;
- Minimizzazione dell'uso del capitale e dei costi di esercizio.

### **1.3.1 Benefici del de-coating**

I benefici del *de-coating* possono essere raggruppati in due gruppi principali [5]:

- **Motivi economici:** sono innumerevoli e storicamente hanno guidato le aziende ad investire in questo processo. Le maggiori considerazioni da fare al riguardo sono:
  - **Riduzione della perdita di metallo.** Fondendo direttamente i rottami di alluminio con il suo rivestimento ci saranno grosse perdite di metallo che varia in base al tipo di rivestimento, dalla sua quantità, dallo spessore del rottame e dal metodo di fusione.
  - **Miglioramento del valore del rottame.** Il rottame pulito, pronto per la fusione, ha un valore di rivendita superiore.
  - **Recupero del valore energetico.** Il *de-coating* può recuperare parte del valore energetico presente all'interno del rivestimento. In casi estremi di rivestimenti molto spessi l'eccesso di energia può essere utilizzato per la cogenerazione o per applicazioni di riscaldamento dei locali.
  - **Riduzione dei costi.** I costi associati al processo di *de-coating* sono potenzialmente compensati dai benefici sopra riportati.
- **Motivi ambientali.** La sensibilità mondiale alle problematiche ambientali ha portato ad imporre rigidi limiti sulle emissioni. Molte aziende continuano a fondere direttamente rottami contaminati e, in molti casi, tutti i gas inquinanti, come composti organici volatili, gas acido e particolato, vengono rilasciati direttamente nell'atmosfera. Il *de-coating* si è dimostrato essere un metodo praticabile per bonificare il metallo contenuto nei rottami e ridurre quindi queste emissioni.

### 1.3.2 Tipologie di *de-coating* termico

L'impianto di *de-coating* generalmente fa parte di uno dei seguenti processi:

- **Forno rotativo.** Il forno, rappresentato in Figura 1.4, mescola i rottami in ingresso sotto il flusso di gas caldo in condizioni di temperatura e ossigeno controllate. I gas in uscita dal forno passano in un post-combustore o ossidante termico e vengono bruciati. Una parte significativa dei prodotti della combustione ritorna nel forno, creando così un circuito di ricircolo. [5]

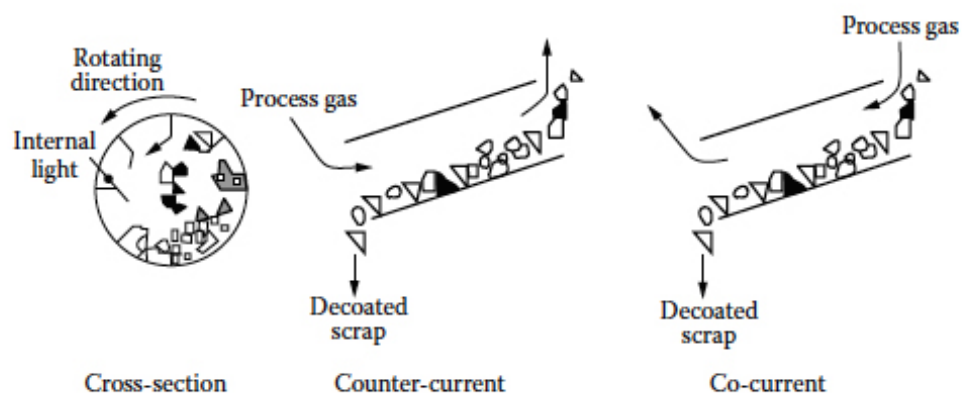


Figura 1.5 : Forno rotativo per *de-coating*. [10]

Vengono utilizzati tre tipi di forni rotativi:

- **Forno rotativo equicorrente.** Le normative ambientali spesso richiedono che il post-bruciatore operi a temperature superiori agli 800°C per un'efficiente distruzione dei composti organici volatili rilasciati dal forno. Il gas viene immesso nello stesso punto dei rottami e procedono nello stesso verso. La grande differenza termica tra i due flussi in ingresso causa alti tassi di scambio termico e un riscaldamento più rapido del rottame. Il gas passa dagli 800°C iniziali ai 540°C finali, e, simultaneamente alla decrescita della temperatura, avviene la riduzione dei livelli di ossigeno a causa dell'ossidazione dei composti organici. Sebbene questa riduzione è compensata, in parte, dall'aria che entra nel forno attraverso le guarnizioni, per effettuare un buon *de-coating* è necessaria la massima quantità di ossigeno per rimuovere la

pellicola di carbonio che rimane dopo l'eliminazione dei componenti volatili del rivestimento. Poiché la temperatura e l'ossigeno sono più elevati nella parte finale del forno, si possono verificare importanti escursioni termiche che rendono necessario l'uso di getti d'acqua, anche con materiali a basso contenuto di componenti volatili come le lattine. Ne segue, pertanto, che forni equicorrenti avranno difficoltà nell'elaborazione di materiali con percentuali maggiori di componenti volatile come per esempio tralicci e torniture. A causa dell'alta temperatura dei gas immessi questa tipologia di forni devono essere foderati con materiale refrattario. Di conseguenza, vi è una penalità energetica a causa dei tempi lunghi di riscaldamento e la manutenzione viene penalizzata a causa dell'abrasione. Il contenuto di umidità ha un grave effetto sulle prestazioni dei forni equicorrenti. Gli alti tassi di umidità assorbono talmente tanto calore da influenzare l'efficienza termica del forno ed è necessario un flusso di gas significativamente maggiore con conseguente aumento dell'uso di energia.

- **Forno rotativo in controcorrente.** In un forno rotativo controcorrente, il gas e i rottami vengono immessi alle estremità opposte e scorrono in versi opposti, così una maggior quantità di calore viene asportata dal gas, migliorando l'efficienza termica del processo e ne risulta una qualità di de-coating superiore. I forni in controcorrente non richiedono un rivestimento refrattario. E' pratica comune per isolare dall'esterno il forno con fibra di alluminio che favorisce un avvio rapido e bassa manutenzione. Il gas contenente i composti organici volatili viene estratto nella parte finale del forno e quindi i gas emessi hanno poca o nessuna influenza sul processo de-coating che si verifica nella parte più in basso del forno. Termicamente, il sistema controcorrente è più efficiente di un sistema in parallelo, così come lo scambiatore di calore in controcorrente è più efficiente di quello a flusso parallelo.
- **Forno IDEX.** Il forno IDEX tenta di ottenere i vantaggi di entrambi i tipi di forno introducendo il gas attraverso un tubo coassiale centrale in senso equicorrente (Perrye DeSaro, 1997). La differenza di temperatura tra il gas e i rottami è sufficiente a favorire il trasferimento di calore per irraggiamento. Quando il gas esce dal tubo dello scarico terminale del

forno mantiene contenuto di ossigeno sufficiente per bruciare la parte carbonizzata. Infine rifluisce attraverso il rottame, trasferendo più calore al carico e migliorando l'efficienza termica. Tuttavia la complessità del sistema ne aumenta i costi.

- **Forno a base fissa o nastro mobile.** Sono forni o con base fissa dove il rottame viene disposto in lotti oppure su un nastro trasportatore. In entrambi i casi il gas caldo viene fatto passare attraverso i rottami, quindi esce dal sistema oppure viene reimpresso nuovamente. I rottami vengono riscaldati ad una temperatura inferiore rispetto a quella dei forni rotativi e permane a quella temperatura per un tempo maggiore. Il corretto funzionamento di questo processo è reso difficile dalla necessità di controllare numerose variabili in modo corretto per ottenere risultati ottimali, come per esempio controllare il flussaggio attraverso la base, la temperatura del gas sulla base, lo spessore della base e la granulometria del rottame frantumato. L'utilizzo del nastro mobile favorisce un eguale tempo di contatto con il gas per tutto il rottame. La qualità del de-coating di questi forni è variabile a causa della stratificazione dei rottami ed assenza di rimescolamento. La Figura 1.5 mostra uno schema del forno a nastro.

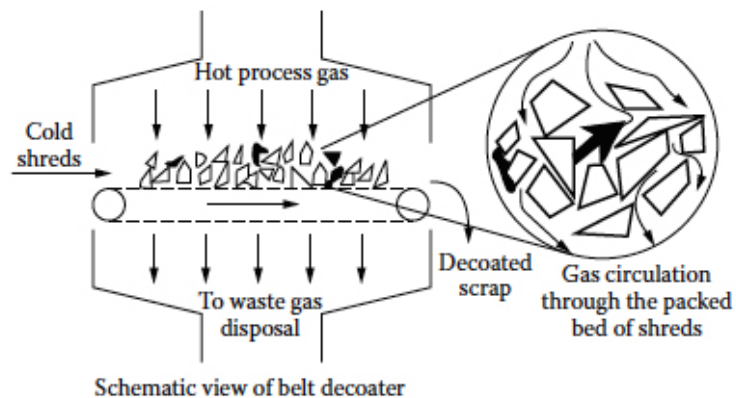


Figura 1.6 : Forno per de-coating a nastro [10]





## CAPITOLO 2

### L'analisi termica

#### 2.1 Analisi Termica

L'Analisi Termica è un insieme di tecniche nelle quali una proprietà fisica di una sostanza è misurata in funzione della temperatura (o del tempo) mentre la sostanza è sottoposta ad un programma controllato di temperatura (riscaldamento, raffreddamento, isoterma). [11]

Attraverso la misurazione della variazione dei parametri fisici dei materiali possiamo verificare molti segnali tra cui la variazioni del flusso di calore in funzione della variazione della temperatura e del tempo, la variazioni della massa, il modulo elastico e molte altre proprietà utili per la caratterizzazione del materiale in esame [12]. Alcune applicazioni dell'analisi termica possono riguardare:

- La registrazione delle trasformazioni chimico-fisiche subite dal materiale durante il processo termico.
- La valutazione degli effetti dell'atmosfera di lavoro sul materiale.
- Lo studio delle reazioni allo stato solido/solido e allo stato solido/liquido.
- La determinazione delle entalpie di reazione e del calore specifico.
- Lo studio della cinetica e dei meccanismi di reazione come ausilio per l'ottimizzazione del processo produttivo

Le varie tecniche di analisi termica vengono classificate secondo il tipo di “programma termico” che segue il campione e in base ai segnali in output che l'analisi fornisce [12]. Si possono eseguire analisi:

- Termo-Gravimetriche (TGA) dove la massa del campione viene monitorata in funzione della temperatura e del tempo, mentre il campione è sottoposto ad un programma controllato di temperatura.
- Termo-Differenziali (DTA) che misura la differenza di temperatura che si instaura tra un campione ed un riferimento inerte al variare della temperatura nel tempo.

- Calorimetriche (DSC), utilizzate principalmente per reazioni allo stato solido/solido, registra l'energia necessaria per mantenere nulla la differenza di temperatura tra il campione ed il riferimento, in funzione del tempo o della temperatura, quando questi sono sottoposti ad un programma controllato di temperatura.

Queste analisi possono essere svolte in condizioni di aria statica o di flusso di gas, generalmente argon (Ar), azoto (N<sub>2</sub>) e anidride carbonica (CO<sub>2</sub>). Anche se con principi diversi, sia la DTA che la DSC misurano l'evoluzione del flusso di calore ceduto o assorbito da una sostanza durante il raffreddamento e/o il riscaldamento. La principale differenza però tra il DTA e il DSC è che in quest'ultimo l'apparecchio può essere calibrato per ottenere una misurazione quantitativa dell'evoluzione del calore.

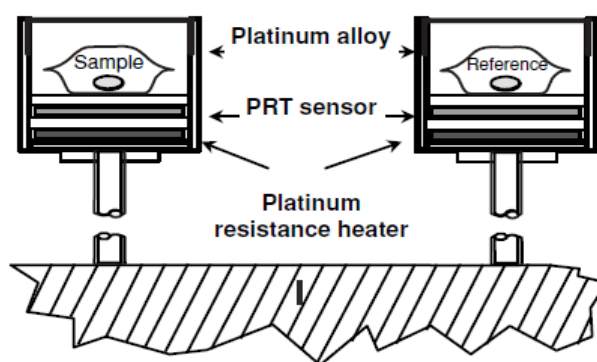
## **2.2 Calorimetria differenziale a scansione**

La calorimetria differenziale a scansione (DSC) è una delle indagini termiche maggiormente utilizzata per ottenere in modo rapido e semplice una vasta serie di informazioni inerenti ad un materiale, in qualunque campo di utilizzo. Questa tecnica di indagine ha trovato largo impiego su vari campi, tra cui: lo studio dei materiali polimerici, dei prodotti farmaceutici, delle ceramiche, dei vetri e dei materiali metallici [13]. Inoltre è utilizzata nelle analisi delle reazioni solide come la precipitazione di fase e nelle analisi delle reazioni che coinvolgono la solidificazione e la fusione perché riesce a fornire la frazione di volume, la temperatura di fusione e precipitazione e l'energia di attivazione delle singole fasi [12]. La caratteristica dell'analisi tramite DSC è quella di utilizzare un processo non isotermico, ma bensì un processo nel quale si può creare un profilo di temperature variabile in base ai propri obiettivi. Questa non isotermicità del processo può portare ad una disomogeneità di temperature nel campione che può comportare la non compatibilità dei risultati ottenuti con quelli auspicati a livello teorico, inoltre la variazione di temperatura può influenzare la velocità delle reazioni [13]. Negli anni però la tecnica si è molto affinata ed ora è diventata molto affidabile. Con questa tecnica è possibile eseguire, oltre ad un'analisi qualitativa, anche un'analisi quantitativa della cinetica delle reazioni che viene valutata attraverso le relazioni che intercorrono tra l'energia di attivazione degli eventi e i vari metodi e modelli di analisi matematiche [13]. Il termine differenziale

sta ad evidenziare che la determinazione del calore avviene tramite la comparazione tra il comportamento della sostanza che si vuole analizzare e il comportamento di un materiale di riferimento. Esistono due tipi di metodi di analisi DSC, uno utilizza il flusso di calore, mentre l'altro utilizza l'energia di compensazione [13]; entrambi forniscono la stessa informazione ovvero la velocità di flusso del calore in un intervallo di tempo.

### **2.2.1 DSC a compensazione di energia**

La DSC a compensazione di energia è composta da due fornaci separate, una contenente un crogiolo per il campione e l'altra contenente il crogiolo per il riferimento (solitamente un crogiolo vuoto) (Figura 2.1) [13] e in entrambi sono inseriti i termometri a resistenza di platino. Vengono sottoposti contemporaneamente allo stesso programma scelto per l'analisi e i dati sono ottenuti tracciando in un grafico, in funzione della temperatura o del tempo, la differenza di energia che fluisce nel crogiolo del campione e nel crogiolo di riferimento. I due crogioli possono essere riscaldati o raffreddati anche con velocità molto elevate e questo rende questa tecnica ideale per una vasta gamma di indagini.

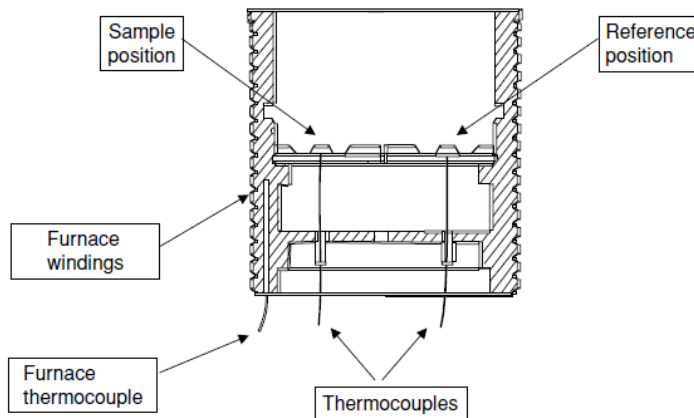


**Figura 2.1:** DSC a compensazione di energia con fornaci separate. [13]

### **2.2.2 DSC a flusso di calore**

Il DSC a flusso di calore è composto da un'unica fornace in cui sono inseriti il crogiolo per il campione e il crogiolo per il riferimento dotati ognuno di uno o più sensori (Figura 2.2) [13]. I sensori durante il programma di analisi misurano ogni variazione di temperatura che avviene in ogni crogiolo. Il software in seguito ricava la differenza di temperatura tra il campione ed il riferimento e la converte in flusso di calore come

funzione della temperatura o del tempo. Mentre per la DSC a compensazione di energia il segnale deriva direttamente dalla differenza tra il calore del campione e quello del riferimento, la DSC a flusso di calore ottiene il flusso di calore dalla differenza di temperature tra campione e riferimento, per questo motivo è necessaria una corsa di calibrazione con un materiale di cui si conoscono le reazioni e le relative variazioni di calore [13].



**Figura 2.2:** DSC a flusso di calore, un'unica fornace contenente sia il campione che il riferimento. [13]

### **2.2.3 Effetti di disturbo**

Sebbene i moderni DSC siano strumenti affidabili, che raggiungono un'elevata precisione nella misurazione dell'evoluzione del calore, si devono tenere in considerazione gli effetti di disturbo e il periodo di transizione iniziale. L'analisi tramite DSC, infatti, ha un periodo di transizione iniziale in cui le misure sono inaffidabili, questo perché nella prima fase del processo la velocità di riscaldamento/raffreddamento accelera da zero alla velocità impostata [12]. Durante questa fase il flusso di calore è variabile ed è influenzato dalla temperatura iniziale del campione e dalla strumentazione. Il tempo di transizione dipende dalla capacità termica del campione e da quella del forno. Solitamente da DSC a flusso di calore ha un tempo di transizione iniziale maggiore rispetto alla DSC a compensazione di energia. Nella calorimetria gli effetti parassiti sono solitamente introdotti dall'esterno della cella di misura, ma causano comunque delle transizioni di calore su essa interferendo sui valori misurati. Questi effetti di disturbo esterni possono essere depurati attraverso la "baseline" [12]. La baseline è una curva che si ottiene eseguendo una corsa della macchina a vuoto o con elementi inerti, per ottenere le differenze tra i flussi dei due crogioli dovuti agli effetti parassiti che non dipendono dal campione in

esame. La procedura corretta da eseguire quindi prevede che alla curva ottenuta dall'analisi del campione, si sottragga la baseline. Nel caso in cui non venga effettuato quest'ultimo passaggio descritto, si potrà solo eseguire un'analisi qualitativa e non quantitativa dei dati raccolti.

#### **2.2.4 Atmosfera controllata**

L'atmosfera controllata viene utilizzata per controllare l'ambiente di analisi, eliminare sostanze volatili dal sistema e prevenire la contaminazione del campione. L'atmosfera controllata è ottenuta mediante l'immissione nella camera di analisi di taluni gas inerti, che riducono il rumore dell'acquisizione dati impedendo correnti convettive interne, prevengono la formazione di ghiaccio nei sistemi sub-ambienti, e possono anche fornire un ambiente attivo [13]. Il gas di lavaggio più comunemente utilizzato è l'azoto, che fornisce un ambiente generalmente inerte e previene l'ossidazione del campione. L'elio invece è utilizzato per lavori a bassissima temperatura dove l'azoto e l'ossigeno condenserebbero, ed è anche consigliato per scansioni veloci. Può essere utilizzato anche l'argon e questo può essere utile durante il funzionamento a temperature più elevate, al di sopra dei 600°C. Quest'ultimo gas ha una conducibilità termica inferiore rispetto agli altri, e ciò porta ad una diminuzione di sensibilità a basse temperature. L'uso di elio o argon richiede una calibrazione specifica per la macchina DSC che deve essere eseguita prima delle prove. Nella procedura di analisi se questa deve essere eseguita in atmosfera controllata è bene inserire una zona iniziale in cui si dia il tempo al gas di occupare e ripulire tutta la camera di analisi.

#### **2.2.5 Velocità di riscaldamento/raffreddamento**

Solitamente, la velocità di riscaldamento/raffreddamento più comunemente utilizzata dai ricercatori e analisti è 10 °C/min, ma con gli strumenti disponibili in commercio la velocità può variare da 0.001°C/min a 500°C/min, a seconda dello scopo dell'analisi.

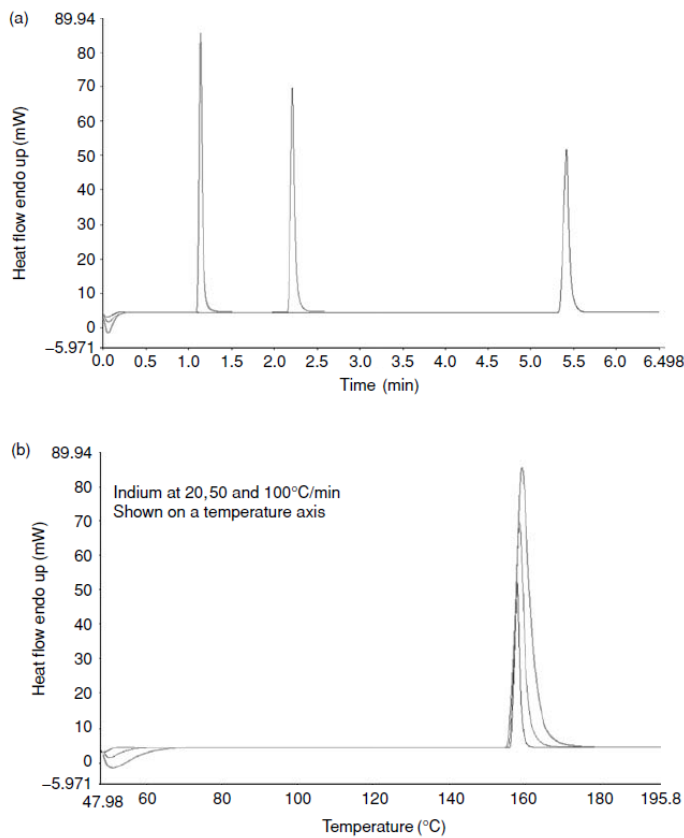
La scelta della velocità può interessare i seguenti parametri:

- SENSIBILITA': maggiore è la velocità, maggiore è la sensibilità dei dati; per osservare questo basta esaminare l'equazione del flusso di calore

$$\text{DSC signal (W/g)} = \text{Heat Capacity (J/(K g))} \times \text{Scanning Rate (K/s)}$$

$$dH/dt = dH/dT \times dT/dt$$

Se in un campione è presente una transizione piccola importante, anche aumentando la velocità di scansione, la transizione non può essere persa del tutto. Infatti l'energia di ogni transizione è fissa e deve quindi essere la stessa qualunque sia la frequenza di scansione. La ragione per cui la transizione appare più grande all'aumentare della velocità di scansione è che la DSC misura il flusso di energia e questo durante una scansione veloce aumenta. Solitamente visto che i dati sono indicati con l'asse  $x$  come temperatura, le transizioni appaiono più grandi a tassi di scansione maggiore (Figura 2.3)[13].



**Figura 2.3:** Transizioni in funzione del tempo e della temperatura a velocità di scansione differenti. [13]

- **RISOLUZIONE:** a causa dei gradienti termici che attraversano il campione, a velocità di analisi più veloci la risoluzione diminuisce, viceversa più è lenta la scansione più nitida è la risoluzione. Il problema dei gradienti termici può essere parzialmente risolto riducendo le dimensioni del campione e migliorando il contatto termico con il crogiolo[13].
- **TRANSIZIONE CINETICA:** eventi lenti non possono essere completati se la scansione avviene in modo troppo rapido, l'evento anzi può essere spostato ad una differente temperatura dove può verificarsi più rapidamente. La cinetica di un

evento è un parametro necessario da considerare quando si sceglie una velocità di scansione [13].

- TEMPO DI ANALISI: la velocità di analisi è un problema in molte aziende, velocità di riscaldamento/raffreddamento più elevate aumentano il rendimento della ditta [13].

### **2.3 Analisi curva DSC**

L'analisi della curva DSC viene eseguita utilizzando un software di elaborazione e può fornire numerose informazioni che devono poi essere interpretate grazie anche all'aiuto della letteratura per riuscire a determinare le proprietà caratteristiche del campione. L'elaborazione è molto utile perché può fornire informazioni sulla cinetica delle reazioni.

#### **2.3.1 Reazioni allo stato solido**

L'analisi tramite DSC fornisce informazioni riguardanti la variazione del flusso di calore e le temperature di inizio e fine della reazione.

Per individuare le fasi presenti si devono utilizzare altre analisi come il microscopio elettronico e l'attacco chimico oppure si può fare riferimenti alla letteratura. La DSC può registrare la cinetica di una reazione di precipitazione o di dissoluzione, la quale dipende dalle dimensioni dei precipitati; possiamo quindi affermare che la DSC è sensibile alla dimensione dei precipitati [12]. Infatti la DSC rileva il calore rilasciato o assorbito dalla reazione, e questo è funzione di due fattori: l'area dell'interfaccia e l'energia di interfaccia tra precipitato e matrice i quali a loro volta sono funzione della frazione di volume del precipitato[12].

#### **2.3.2 Reazioni passaggio di stato liquido solido**

Con la calorimetria differenziale a scansione è possibile tracciare il processo di solidificazione attraverso il flusso di calore prodotto dalle trasformazioni liquido solido. Per l'alluminio puro il picco di flusso di calore prodotto dalla solidificazione inizia alla temperatura di equilibrio tra liquido solido. Nelle leghe invece la differenza tra la temperatura di liquidus e quella di solidus è chiamata sottoraffreddamento ed è un fattore che determina la microstruttura che si ottiene dalla solidificazione. Tramite la DSC è possibile notare come

questo sotto raffreddamento possa variare a seconda della composizione della lega e a seconda della velocità di raffreddamento [12]. Questa analisi è anche utilizzata per verificare i diagrammi di fase e per misurare l'entalpia delle fasi intermetalliche che si formano durante la solidificazione.

### **2.3.3 Misurazione flusso di calore**

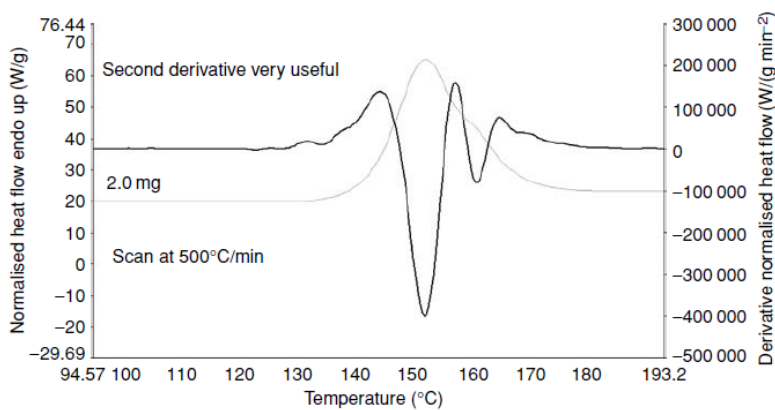
La proprietà principale che si misura tramite la DSC è il flusso di calore, ovvero il flusso di energia che il campione cede durante la solidificazione o che acquista durante la fusione in funzione della temperatura o del tempo. Solitamente è indicato sull'asse Y e descritto tramite l'unità di misura dei mW. Poiché un mW è un mJ / s quello rappresentato sul piano cartesiano è letteralmente il flusso di energia per unità di tempo. Esistono due convenzioni diverse per la visualizzazione della curva di flusso di calore: una mostra il flusso endotermico nella direzione verso il basso, l'altra verso l'alto [13]. L'operatore ha la possibilità di scegliere il tipo di visualizzazione che più preferisce tramite le impostazioni del software di analisi delle curve. In questo elaborato i valori di flusso esotermici sono visualizzati verso l'alto. Il vantaggio della misurazione del flusso di energia è che permette all'analista di individuare l'intervallo delle diverse transizioni che possono verificarsi nel campione durante le fasi di riscaldamento e di raffreddamento. Il metodo di analisi DSC mediante campione e riferimento si basa sulla misura del flusso termico del campione rispetto a quella di un crogiolo vuoto. Nelle varie analisi che si possono svolgere, anche se ci possono essere un certo numero di fattori che determinano la velocità di scansione scelta va osservato che velocità di scansione più veloci producono aumenti dei valori di flusso di calore offrendo una migliore interpretazione della curva oltre a ridurre al minimo il tempo di analisi.

### **2.3.4 Derivate della curva**

È possibile tramite il software di analisi ottenere le derivate della curva del flusso di calore attraverso un algoritmo matematico. Queste possono contribuire a definire i limiti di calcolo e aiutare nell'interpretazione dei dati, in particolare quando i picchi si sovrappongono. La derivata seconda di un picco è più facilmente interpretabile rispetto alla derivata prima. Nel caso si utilizzi la derivata seconda, i dati risultano invertiti ma essa è molto utile nella risoluzione dei picchi sovrapposti. La derivata seconda



produce un massimo o un minimo per ogni inflessione della curva originale [13]. Le spalle che si notano nella curva originale si presentano come picchi nella derivata seconda (Figura 2.4). E' particolarmente utile per aiutare a identificare i picchi nei processi di fusione.



**Figura 2.4:** Derivata seconda della curva originale [13]

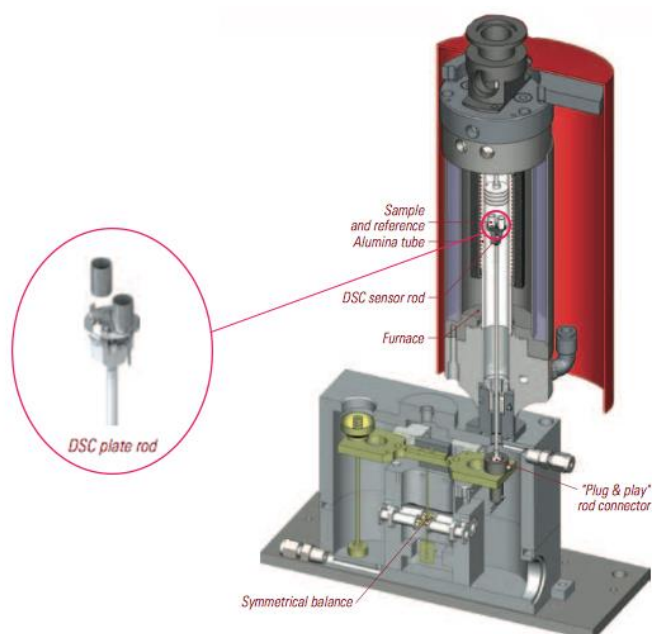


# CAPITOLO 3

## Procedura Sperimentale

### 3.1 Strumenti di analisi

Per le analisi di calorimetria differenziale a scansione, è stata utilizzata la macchina a flusso di calore LABSYS evo, composta principalmente da una camera detta fornace e attrezzata con un componente per l'analisi DSC che comprende un'asta di allumina, sensori in platino e rodio e due crogioli di allumina da 110  $\mu\text{l}$  (Figura 3.1). La macchina può effettuare analisi dalla temperatura ambiente fino a 1600°C e può essere raffreddata dai 1600°C ai 50°C in 32 minuti. I due crogioli sono posizionati nelle due sedi direttamente al disopra dei sensori che raccolgono i dati di temperatura e flusso di calore. La macchina è anche fornita di un sistema di raffreddamento ad acqua e da un sistema che permette di operare in atmosfera controllata all'interno della fornace. Le analisi sono state svolte principalmente in aria ed alcune in una atmosfera satura di Argon. Per controllare il flusso del gas immesso nella camera si è utilizzato un flussimetro analogico collegato alla camera mediante un riduttore e un tubo in gomma. Di seguito sono riportate le specifiche tecniche della macchina. (Tabella 3.1)



**Figura 3.1:** Macchina DSC a flusso di calore LABSYS evo. [14]

Temperature range	Ambient to 1 600 °C
Isothermal temperature accuracy	+/- 1 °C
Programmable temperature scanning rate (heating and cooling)	0.01 to 100 °C.min-1
Furnace cooling	32 min (1 600 °C to 50 °C)
Maximum balance capacity	20 g
Weight range	+/- 1 000 mg; +/- 200 mg
Weighing precision	+/- 0.01 %
TG resolution	0.2 µg; 0.02 µg
Auto Sampler	30 samples and 6 references 4-prong gripper
DSC rod - Resolution	0.4 µW / 10 µW dependent on sensor
3D Cp rod - Cp Accuracy	< 2 %
Vacuum	< 10 <sup>-1</sup> mbar
Evolved gas	simultaneous MS, FTIR couplings (option)
Gases	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Two inlets for gas scanning (inert or reactive) or</li> <li>• 3 carrier gases (option)</li> </ul> (MFC from 4 to 200 ml/min) + 1 auxiliary or reactive gas (MFC from 0.3 to 16 ml/min)*
Weight	55 kg / 121 lbs
Dimension (Height / Width / Depth)	56 closed, 76 opened / 53 / 58 cm (22.0 closed, 29.9 opened / 20.8 / 22.8 in)
Power requirements	230 V - 50/60 Hz

\*MFC = Mass Flow Controller

**Tabella 3.1:** Specifiche tecniche della macchina DSC LABSYS evo. [14]

Per analizzare lo spessore del campione e del rivestimento, invece, è stato utilizzato il microscopio ottico Leica e le immagini sono state elaborate tramite il software LAS. (Figura 3.2)



**Figura 3.2.** : microscopio ottico Leica DM 2500.

### **3.2 Preparazione del provino**

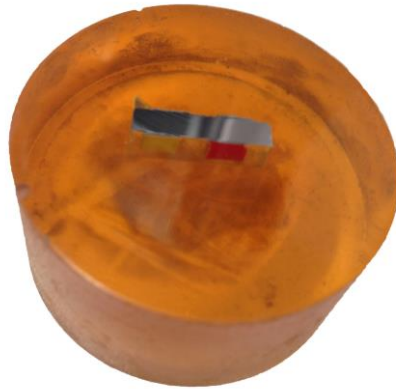
Per le prove DSC sono state selezionate tre lattine per bevande in lega di alluminio (lega al manganese della serie 3XXX) [15] di due marchi differenti, di colore rosso, giallo e verde scuro, e un rottame di tapparella di colore verde chiaro. Inizialmente è stata valutata una forma a disco, ma questa morfologia è stata immediatamente scartata a causa dell'esigua superficie rivestita da analizzare. I campioni successivi sono stati ritagliati con forma rettangolare con una base di circa 3mm ed un'altezza di circa 13mm, quindi sono stati piegati a metà per massimizzare la superficie di rivestimento contenuta all'interno del crogiolo. Prima di ritagliare i campioni dalle lattine, queste venivano lavate con acqua ed asciugate per togliere eventuali impurità. Ogni campione è stato pesato con una bilancia digitale con una precisione di  $\pm 1$  decimo di milligrammo e, successivamente, posizionato all'interno del crogiolo nella fornace utilizzando una pinzetta.



**Figura 3.3** : Fotografia dei campioni ritagliati dalle lattine utilizzati per l'analisi con il microscopio ottico.

Per l'analisi microscopica i campioni sono stati ritagliati dal corpo delle lattine con una forma rettangolare (Figura 3.3), quindi sono stati fissati con colla cianoacrilica ad un profilo ed inglobati nella resina a freddo (Figura 3.4). L'inglobatura è stata necessaria per avere maneggevolezza nelle fasi di lucidatura e di osservazione al microscopio ottico. Per ottenere una superficie a specchio nella fase di sgrassatura sono state utilizzate dapprima carte abrasive da 180 ppi fino ai 2400 ppi, mentre nella fase di lucidatura sono stati utilizzati dei panni da 6  $\mu\text{m}$  e da 3  $\mu\text{m}$  e concludendo con un panno sul quale è stata versata una soluzione contenente ossido di silicio di granulometria di 200 nm. Questi passaggi sono necessari per portare la superficie da

analizzare ad essere a specchio, senza graffi e impurità, al fine di analizzarla al microscopio.



**Figura 3.4** : Fotografia dei campioni inglobati a freddo.

### **3.3 Composizione dei rivestimenti**

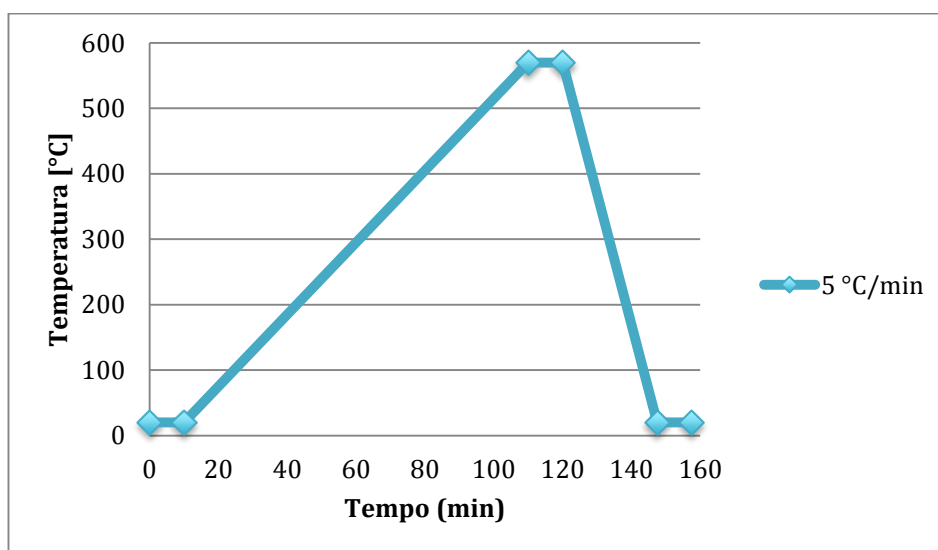
Sono stati analizzati quattro rivestimenti di leghe di alluminio di colori differenti: tre di lattine e una di tapparella. Le lattine esternamente vengono rivestite con una base di uretano acrilato, quindi si applicano fino a 7 strati di vernice acrilica ed infine viene applicata una vernice trattata con luce ultravioletta. L'interno della vernice viene anch'esso trattato con un complesso chimico chiamato rivestimento polimerico commestibile che previene il contatto tra la bevanda e l'alluminio. [16]

Il colore rosso del rivestimento esterno è composto per il 96% di ossidi di ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), il giallo è composto per l'87% di ossidi di ferro, mentre i colori verde scuro e verde chiaro sono composti per il 99% di ossidi di cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

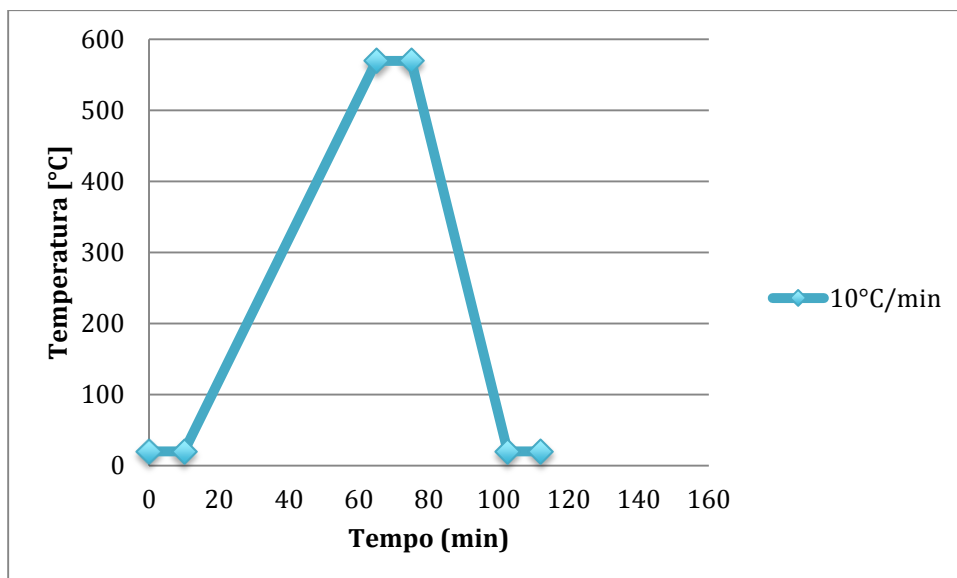
### **3.4 Creazione della procedura di analisi**

Come primo aspetto della procedura sperimentale è stata scelta la temperatura massima alla quale si desiderava portare il campione per poter osservare le due fasi del *de-coating* termico: scissione e combustione. La prima prova è stata effettuata con una temperatura massima di  $400^\circ\text{C}$  per verificare l'assenza del picco della combustione ed osservare visivamente la trasformazione avvenuta sul rivestimento. Per tutte le altre prove inizialmente è stata scelta la temperatura di  $530^\circ\text{C}$ , ma analizzando il grafico ottenuto si notava un picco di combustione incompleto, quindi

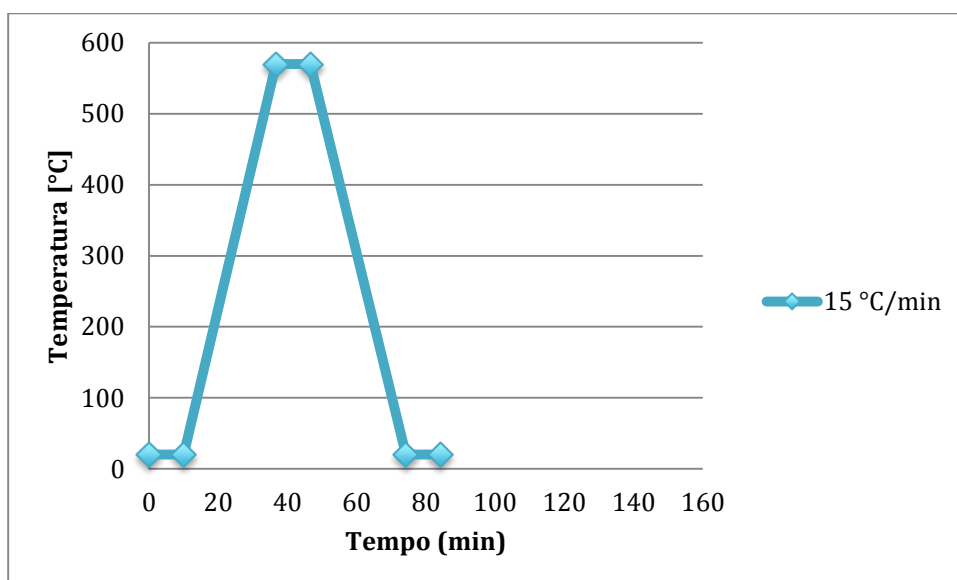
si è deciso di innalzare la temperatura massima a 570°C. Per arrivare a questa temperatura sono state scelte tre velocità di riscaldamento rispettivamente di 5°C/min, 10°C/min e 15°C/min, mentre per il raffreddamento è stata scelta una velocità di 20°C/min. Utilizzando il software in dotazione sono state create quindi tre procedure con le rispettive velocità di riscaldamento e la temperatura massima di 570°C. La procedura quindi è stata suddivisa in due zone al fine di semplificare l'elaborazione dei dati, rispettivamente: riscaldamento e mantenimento/raffreddamento. Ogni zona è caratterizzata da: una temperatura iniziale, una temperatura finale, una velocità di raffreddamento/riscaldamento o in alternativa un intervallo di tempo e dall'apertura/chiusura delle valvole, che nel caso in esame sono quelle dell'acqua e del gas. Volendo studiare le reazioni durante il riscaldamento del campione nel profilo, dopo una breve permanenza a temperatura ambiente al fine di stabilizzare l'intero campione, viene inserita una rampa per portare il campione alla temperatura massima stabilita seguendo impostandone la velocità di riscaldamento, la temperatura iniziale e finale. Giunto alla temperatura desiderata si inserisce un tratto a temperatura costante per garantire che tutto il campione raggiunga la stessa temperatura e per consentire a tutte le reazioni di completarsi. A questo punto si può procedere con il raffreddamento inserendo una rampa con pendenza negativa impostando la velocità di raffreddamento e la temperatura iniziale e finale. Arrivato nuovamente alla temperatura ambiente si inserisce un altro tratto a temperatura costante. Le procedure impostate per l'analisi di calorimetria differenziale sono illustrate nelle Figura 3.5, Figura 3.6, Figura 3.7.



**Figura 3.5:** Rappresentazione grafica del profilo di temperatura in funzione del tempo per la procedura sperimentale con temperatura massima 570°C e velocità 5°C/min.



**Figura 3.6:** Rappresentazione grafica del profilo di temperatura in funzione del tempo per la procedura sperimentale con temperatura massima 570°C e velocità 10°C/min.



**Figura 3.7:** Rappresentazione grafica del profilo di temperatura in funzione del tempo per la procedura sperimentale con temperatura massima 570°C e velocità 15°C/min.

Oltre alla procedura sono stati impostati altri dati all'interno del software come il peso in mg del campione e il tipo di crogiolo utilizzato, nel caso in esame è stato utilizzato un crogiolo in allumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 100µl). Una volta impostati tutti i dati della procedura ed aver aperto manualmente l'acqua la prova è stata avviata. Alla conclusione della prova si è proceduto ad estrarre il campione e pesarlo.



Oltre alle prove con il campione all'interno del crogiolo sono state effettuate altre prove "a vuoto", cioè senza l'inserimento del provino al fine di ottenere una curva detta baseline, per ogni velocità di riscaldamento. Questo passaggio è fondamentale in quanto lo strumento è soggetto ad effetti parassiti che sono solitamente introdotti dall'esterno della cella di misura, ma causano comunque delle transizioni di calore su essa interferendo sui valori misurati. Grazie alla procedura di creazione della baseline è possibile eliminare questi effetti sottraendola dalla curva DSC del campione in analisi.

### **3.5 Elaborazione della curva**

Le curve ottenute durante la fase di acquisizione, sono elaborate mediante un software di elaborazione che fornisce tutti gli strumenti necessari per estrapolare dalla curva i dati che si vogliono ottenere. L'elaborazione della curva passa per una serie di operazioni fondamentali che servono per "ripulire" la curva originale e renderla più facilmente interpretabile. Per prima cosa bisogna procedere alla sottrazione della curva baseline dalla curva originale, per eliminare il rumore della macchina. Successivamente è stato utilizzato lo strumento *smoothing* che permette di omogeneizzare la curva togliendo ulteriori disturbi, quindi la curva viene raddrizzata con la funzione *slope correction* prendendo come estremi i punti della curva rispettivamente a 200°C e 500°C e tramite lo strumento *Remove signal step* viene allineata con l'asse delle temperature la parte della curva all'esterno dei punti nei quali è stata raddrizzata. Ora tracciando una linea orizzontale tra gli estremi della curva si integra l'area sottesa tramite la voce *Baseline integration* al fine di ottenere il valore di *Heat* – energia rilasciata durante il processo espressa in J/g. Derivando quindi la curva si può procedere all'identificazione più accurata dei picchi. Per ricavare la temperatura in cui il picco ha il massimo, si utilizza lo strumento puntatore e una volta individuato il punto sulla curva, al quale corrisponde la derivata prima nulla, si legge il relativo valore della temperatura.

### **3.6 Analisi di ripetibilità**

Per l'analisi della ripetibilità dei dati raccolti, si è utilizzato un procedimento che prevedeva la ripetizione per tre volte della procedura creata per ogni velocità di riscaldamento inserendo ogni volta un campione nuovo con lo stesso colore del rivestimento. Questa prova serve per accertare che le analisi svolte possano essere ripetute, ovvero che i dati ottenuti una prima volta possano essere riscontrati anche nelle analisi successive all'interno di un intervallo di "incertezza". Per verificare ciò dopo aver lanciato la procedura e atteso il termine della suddetta, si è passati ad analizzare tutte le curve ottenute e a tabulare i dati. Questi dati sono poi stati elaborati attraverso l'utilizzo di un foglio elettronico con il quale si sono calcolati la media, la deviazione standard, che è il parametro più importante per comprendere la ripetibilità dei dati ottenuti, e lo scostamento. I dati presi in esame sono stati quelli relativi alla temperatura dei picco, e quelli relativi alla entalpia dell'intero processo di *de-coating*. Dai dati raccolti si può osservare come le analisi rispetto i picchi della scissione e della combustione rivelino un'ottima ripetibilità, mentre per i valori dell'entalpia l'analisi rivela una certa variabilità. La deviazione standard sia per il picco di scissione che per quella di combustione non supera mai i 5°C, mentre lo scostamento è sempre inferiore al 3%.

# CAPITOLO 4

## Presentazione dei risultati e delle elaborazioni svolte

### 4.1 Risultati riportati

La presentazione dei risultati è suddivisa per colore del rivestimento. In ogni sezione sono state inserite la massa dei campioni prima e dopo il trattamento, la temperatura dei due picchi (scissione e combustione) e l'entalpia di ogni prova ricavati dall'elaborazione delle curve DSC alle differenti velocità di riscaldamento. Con questi dati è stata ricavata l'energia di attivazione per la scissione e la combustione utilizzando il metodo *Type B-1,95* dalla letteratura [12] che ha la seguente espressione:

$$\ln \frac{\beta}{T_f^{1,95}} = -\frac{E}{RT_f} + C_5 \quad (4.1)$$

e il tempo equivalente per ottenere tale energia di attivazione in un processo isotermico:

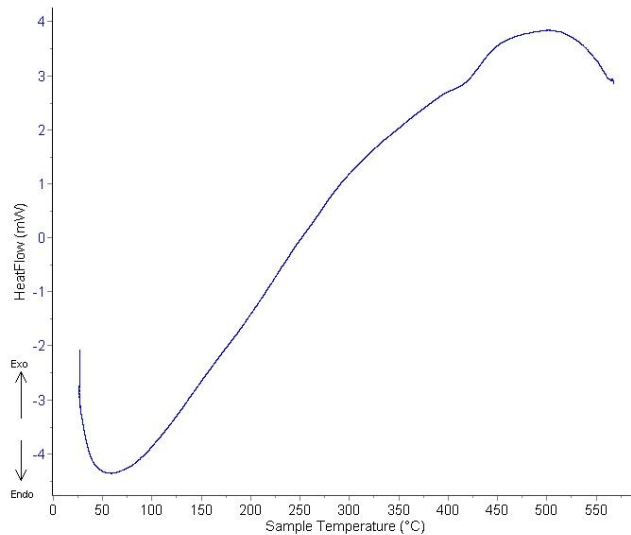
$$t_{eq} \cong 0,786 \frac{T_f}{\beta} \left(\frac{RT_f}{E}\right)^{0,95} \exp\left(-\frac{E}{RT_f}\right) \times \left[\exp\left(-\frac{E}{RT_{iso}}\right)\right]^{-1} \quad (4.2)$$

Infine sono state inserite le immagini catturate con il microscopio ottico ed elaborate con il software LAS, per evidenziare gli spessori del rivestimento e della parte di alluminio di cui è formato il campione, e le fotografie dei campioni prima e dopo il processo termico di *de-coating*. Per il rivestimento di colore rosso è stata inoltre inserita la prova effettuata con l'Argon, al fine di confrontare visivamente la superficie del campione con i risultati riscontrati in letteratura. La prova con temperatura massima di 400°C ha avuto gli stessi risultati della prova in Argon.

## Rivestimento rosso

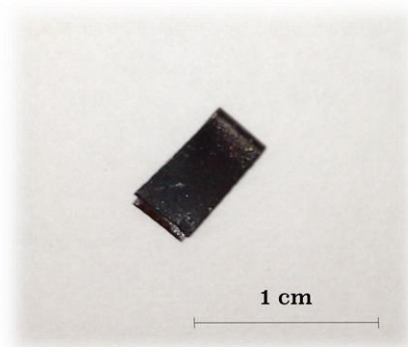
### De-coating in Argon

Immagine curva DSC con velocità di riscaldamento di 10 °C/min in Argon (Figura 4.1) mostra l'assenza del picco di combustione.



**Figura 4.1** : Curva DSC con campione di lattina colore rosso con velocità di riscaldamento 10C°/min e temperatura massima di 570°C in Argon.

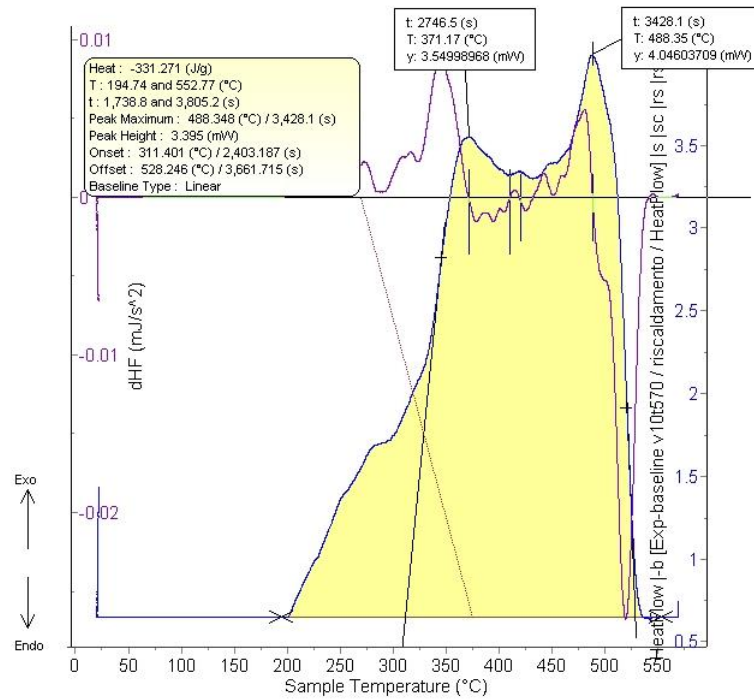
In Figura 4.2 è illustrato il campione, dopo il processo di *de-coating* termico in Argon, dalla quale nota visivamente sul campione uno strato di rivestimento carbonizzato che rimane sul metallo in quanto in quest'atmosfera non avviene la combustione.



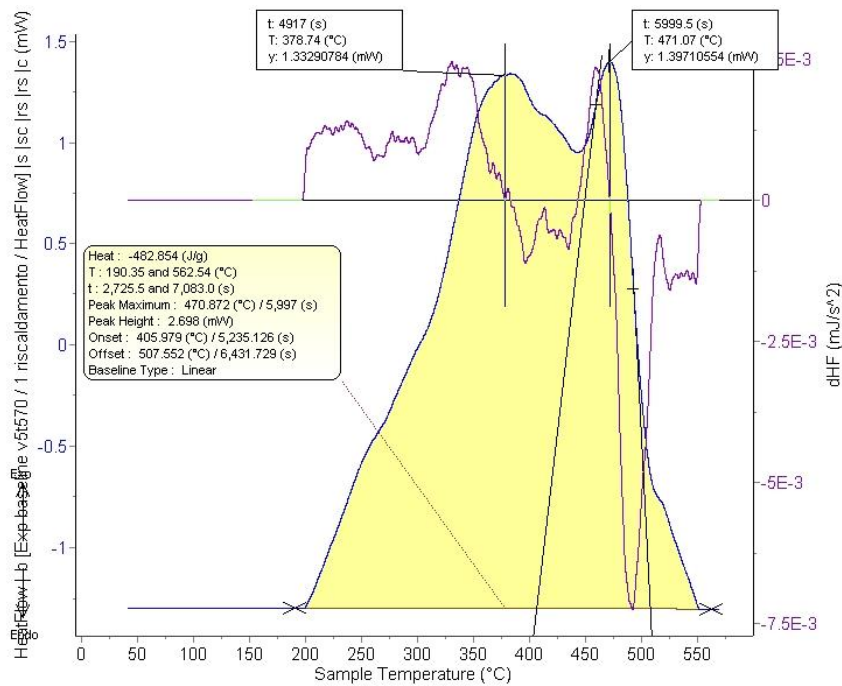
**Figura 4.2** : Fotografia del campione rosso dopo aver completato la procedura con velocità di riscaldamento 10C°/min e temperatura massima di 570°C in Argon.

### De-coating in aria

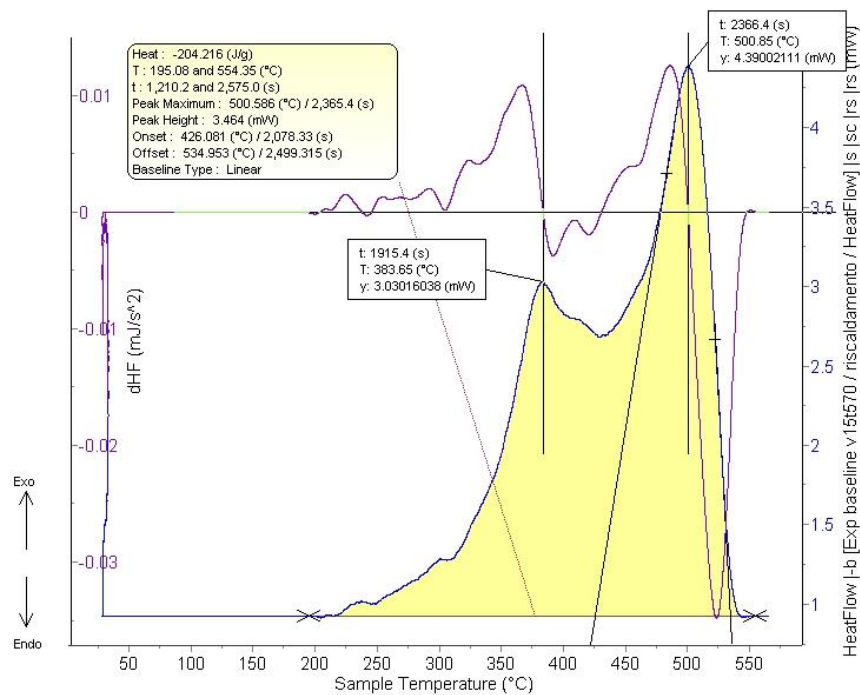
Immagini curve DSC per le velocità 5°C/min, 10°C/min e 15°C/min (Figura 4.3, Figura 4.4, Figura 4.5) con evidenziati i picchi di scissione e combustione.



**Figura 4.3 :** Curva DSC campione rosso velocità di riscaldamento 5°C/min.



**Figura 4.4 :** Curva DSC campione rosso velocità di riscaldamento 10°C/min.



**Figura 4.5** : Curva DSC campione rosso velocità di riscaldamento 15°C/min.

Di seguito (Tabella 4.1, Tabella 4.2, Tabella 4.3) sono riportati i dati ottenuti tramite l'elaborazione della curva DSC del campione con rivestimento rosso. Sono stati tabulati i dati inerenti al peso iniziale e finale del provino al termine del processo, le temperature delle due reazioni di scissione e combustione e l'entalpia dell'intero processo. Inoltre si sono calcolati la media, la deviazione standard e lo scostamento.

Nome prova	Velocità [°C/min]	Peso iniziale [mg]	Peso finale [mg]	Scissione[°C]	Combustione [°C]	Heat [J/g]
Exp red v5 1-3	5	12,97	12,80	365,6	471,64	-483,417
Exp red v5 2-3	5	10,80	10,70	363,09	468,91	-482,121
Exp red v5 3-3	5	7,70	7,50	360,38	465,31	-472,457
			Media	363,0	468,6	-479,3
			Deviazione std	2,6	3,2	5,9
			Scostamento	0,7	0,7	-1,2

**Tabella 4.1** : prove campione rosso velocità 5°C/min con il peso iniziale e il peso finale del campione, dopo il *de-coating*, le temperature dei due picchi di scissione e combustione e i valori dell'entalpia per ogni prova.

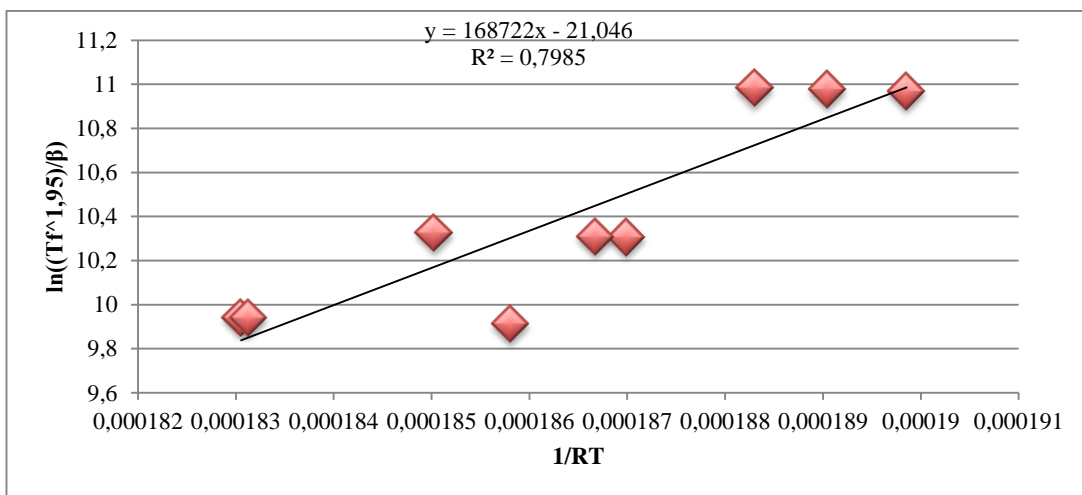
Nome prova	Velocità [°C/min]	Peso iniziale [mg]	Peso finale [mg]	Scissione[°C]	Combustione [°C]	Heat [J/g]
Exp red v10 1-3	10	12,10	11,90	370,07	486,16	-354,059
Exp red v10 2-3	10	10,90	10,30	371,17	488,35	-331,271
Exp red v10 3-3	10	8,33	8,10	376,92	488,31	-223,337
			Media	372,7	487,6	-302,9
			Deviazione std	3,7	1,2	69,8
			Scostamento	0,9	0,2	-23,0

**Tabella 4.2** : prove campione rosso velocità 10°C/min con il peso iniziale e il peso finale del campione, dopo il *de-coating* , le temperature dei due picchi di scissione e combustione e i valori dell'entalpia per ogni prova.

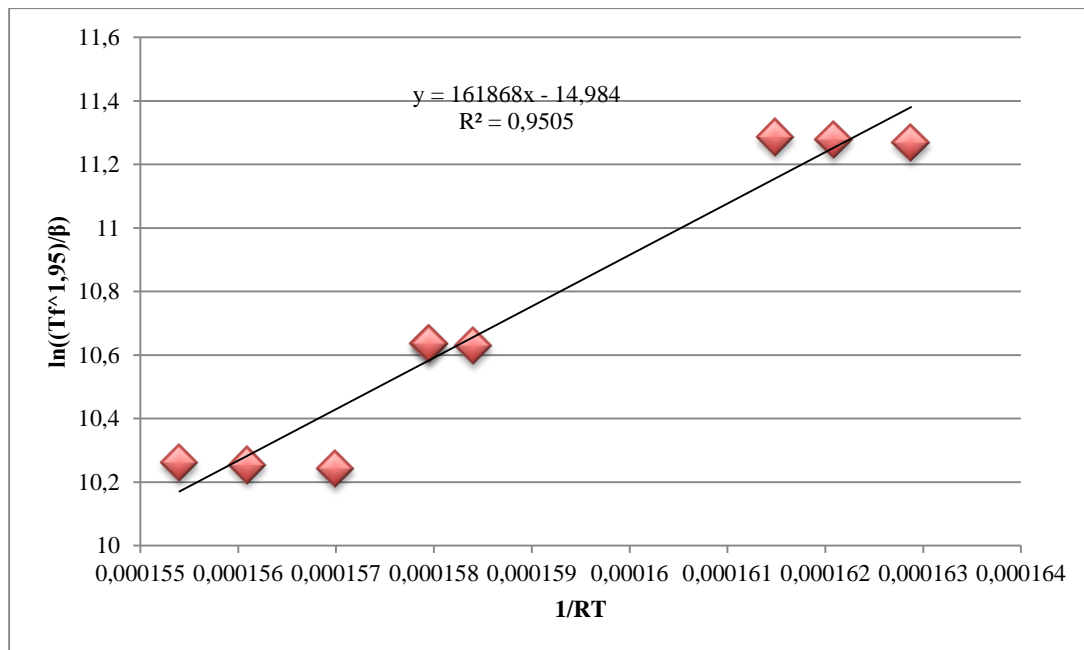
Nome prova	Velocità [K/min]	Peso iniziale [mg]	Peso finale [mg]	Scissione[°C]	Combustione [°C]	Heat [J/g]
Exp red v15 1-3	15	9,60	9,50	383,92	497,42	-257,651
Exp red v15 2-3	15	8,00	7,93	383,65	500,85	-204,216
Exp red v15 3-3	15	8,60	8,40	374,19	492,99	-196,368
			Media	380,6	497,1	-219,4
			Deviazione std	5,5	3,9	33,3
			Scostamento	1,4	0,8	-15,2

**Tabella 4.3** : prove campione rosso velocità 15°C/min con il peso iniziale e il peso finale del campione, dopo il *de-coating* , le temperature dei due picchi di scissione e combustione e i valori dell'entalpia per ogni prova.

Dalla Figura 4.6 si estrapola il valore dell'energia di attivazione della scissione pari a 168,722 kJ/mol mentre dalla Figura 4.7 si ricava il valore dell'energia di attivazione della combustione pari a 161,868 kJ/mol. Quindi utilizzando la formula ed una temperatura isoterma di 480°C si ottiene il tempo equivalente per la scissione di 2 secondi e di 4 minuti e 6 secondi per la combustione.



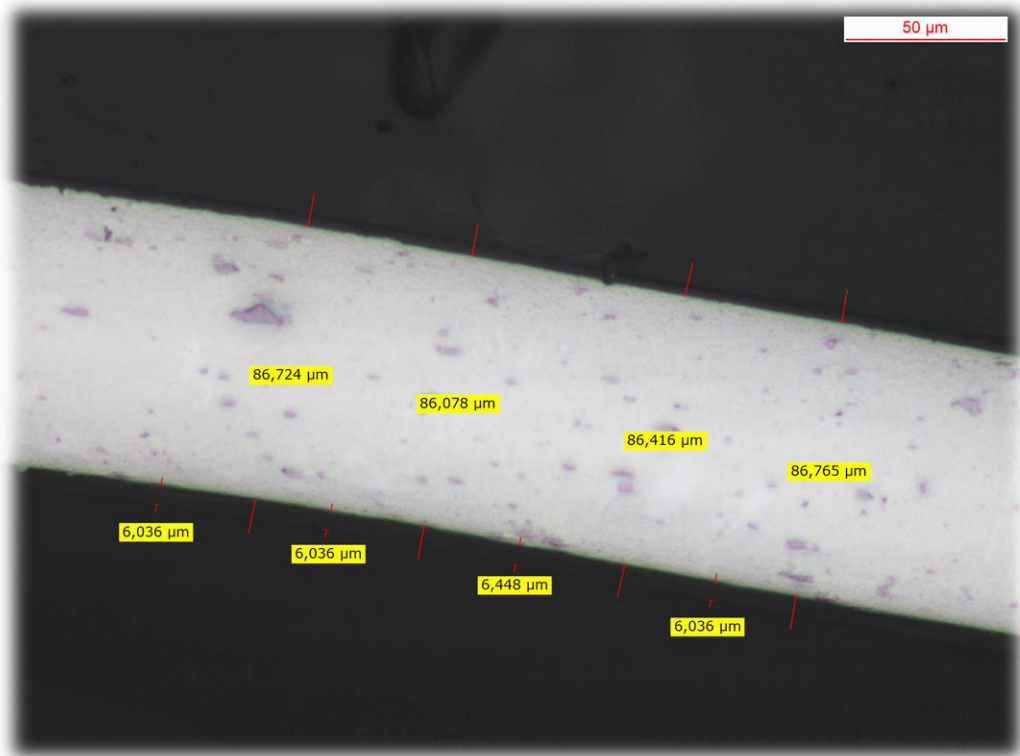
**Figura 4.6** : Energia di attivazione della scissione del campione con il rivestimento rosso.



**Figura 4.7** : Energia di attivazione combustione del campione con il rivestimento rosso.

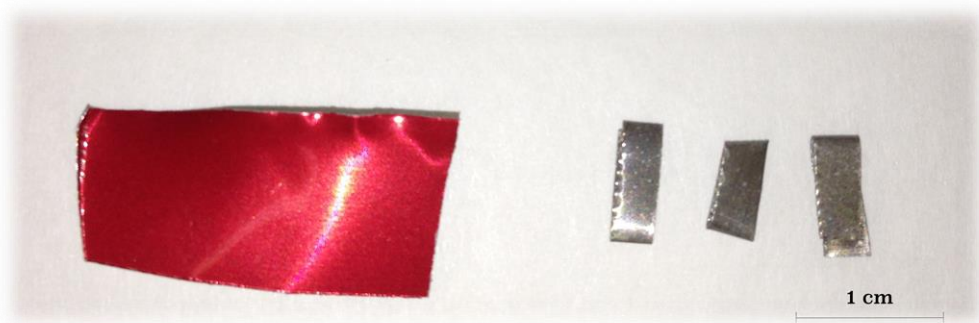
In Figura 4.8 è possibile osservare un'immagine al microscopio della sezione del provino prima del trattamento di *de-coating* nella quale vengono evidenziati lo spessore del rivestimento e quello della lega di alluminio.





**Figura 4.8** : Micrografia campione rivestimento rosso con evidenziate gli spessori del rivestimento e dell'alluminio.

La Figura 4.9 mostra la fotografia di un ritaglio di lattina con il suo rivestimento rosso prima del trattamento (a sinistra) e i provini, ritagliati e piegati, dopo il trattamento (a destra).

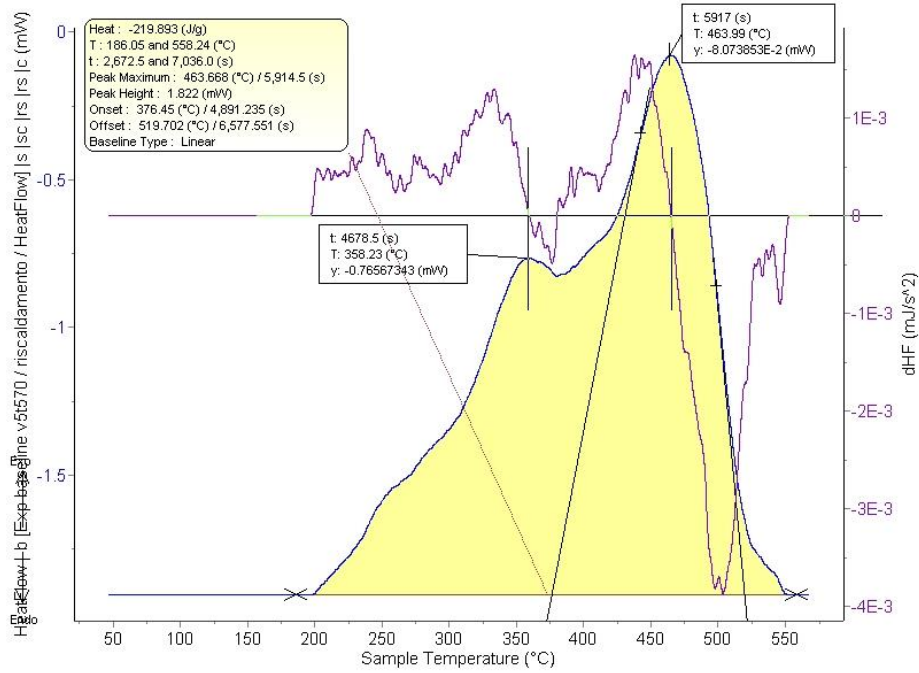


**Figura 4.9** : Fotografia del colore del campione prima e dopo il processo di *de-coating* con velocità di riscaldamento di 15°C/min e temperatura massima di 570°C in aria.

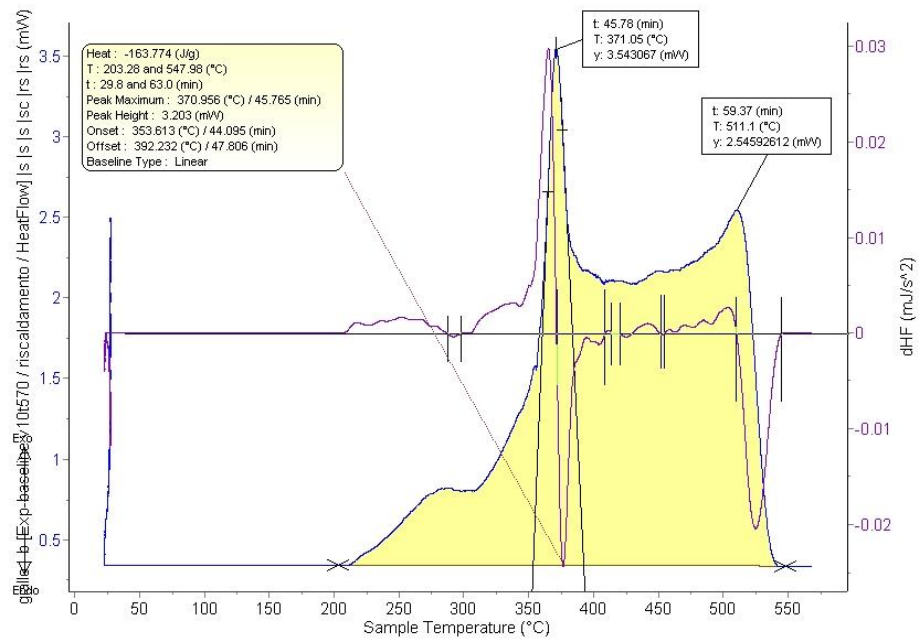
## Rivestimento giallo

### De-coating in aria

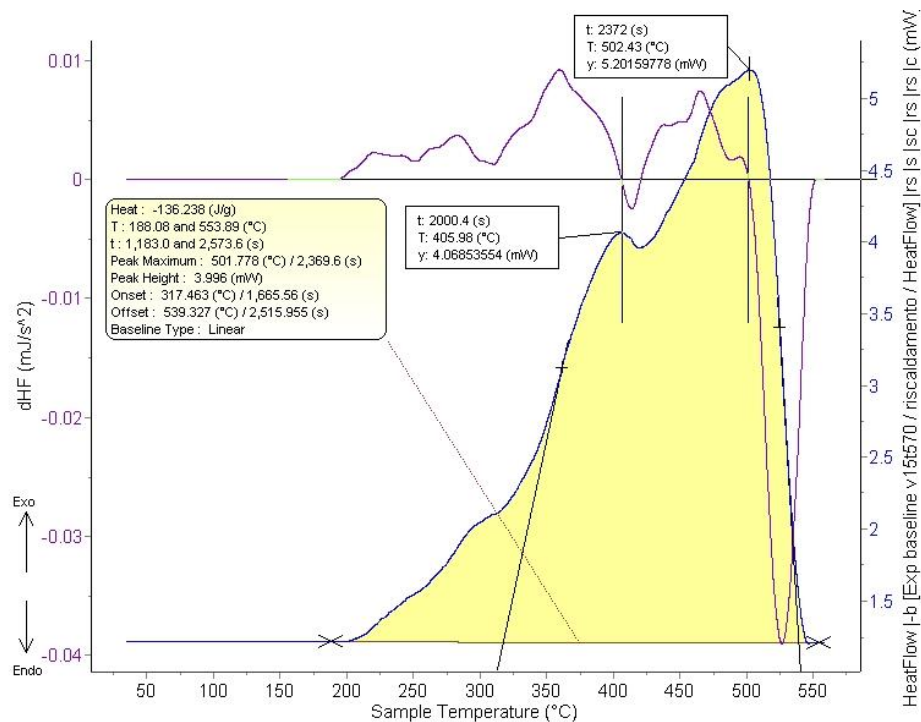
Immagini curve DSC per le velocità 5°C/min, 10°C/min e 15°C/min (Figura 4.10, Figura 4.11, Figura 4.12) con evidenziati i picchi di scissione e combustione.



**Figura 4.10** : Curva DSC campione giallo velocità di riscaldamento 5°C/min.



**Figura 4.11**: Curva DSC campione giallo velocità di riscaldamento 10°C/min.



**Figura 4.12** : Curva DSC campione giallo velocità di riscaldamento 15°C/min.

Di seguito (Tabella 4.4, Tabella 4.5, Tabella 4.6) sono riportati i dati ottenuti tramite l'elaborazione della curva DSC del campione con rivestimento giallo. Sono stati tabulati i dati inerenti al peso iniziale e finale del provino al termine del processo, le temperature delle due reazioni di scissione e combustione e l'entalpia dell'intero processo. Inoltre si sono calcolati la media, la deviazione standard e lo scostamento.

Nome prova	Velocità [K/min]	Peso iniziale [mg]	Peso finale [mg]	Scissione[°C]	Combustione [°C]	Heat [J/g]
Exp yellow v5 1-3	5	15,27	15,00	358,23	463,99	-219,893
Exp yellow v5 2-3	5	17,80	17,40	359,07	457,65	-233,514
Exp yellow v5 3-3	5	19,70	19,60	352,29	462,98	-220,366
			Media	356,5	461,5	-224,6
			Deviazione std	3,7	3,4	7,7
			Scostamento	1,0	0,7	-3,4

**Tabella 4.4** : prove campione giallo velocità 5°C/min con il peso iniziale e il peso finale del campione, dopo il *de-coating* , le temperature dei due picchi di scissione e combustione e i valori dell'entalpia per ogni prova.

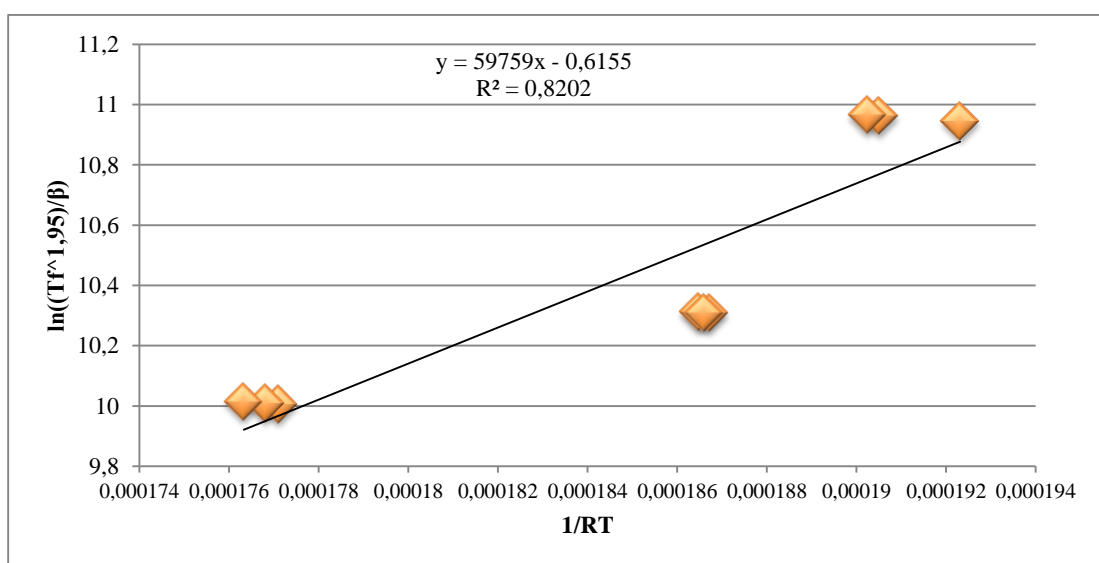
Nome prova	Velocità [K/min]	Peso iniziale [mg]	Peso finale [mg]	Scissione[°C]	Combustione [°C]	Heat [J/g]
Exp yellow v10 1-3	10	13,30	13,10	371,88	490,35	-163,407
Exp yellow v10 2-3	10	14,20	13,70	371,05	511,1	-163,774
Exp yellow v10 3-3	10	14,30	13,80	371,43	509,51	-147,245
			Media	371,4	503,6	-158,1
			Deviazione std	0,4	11,5	9,4
			Scostamento	0,1	2,3	-5,9

**Tabella 4.5** : prove campione giallo velocità 10°C/min con il peso iniziale e il peso finale del campione, dopo il *de-coating* , le temperature dei due picchi di scissione e combustione e i valori dell'entalpia per ogni prova.

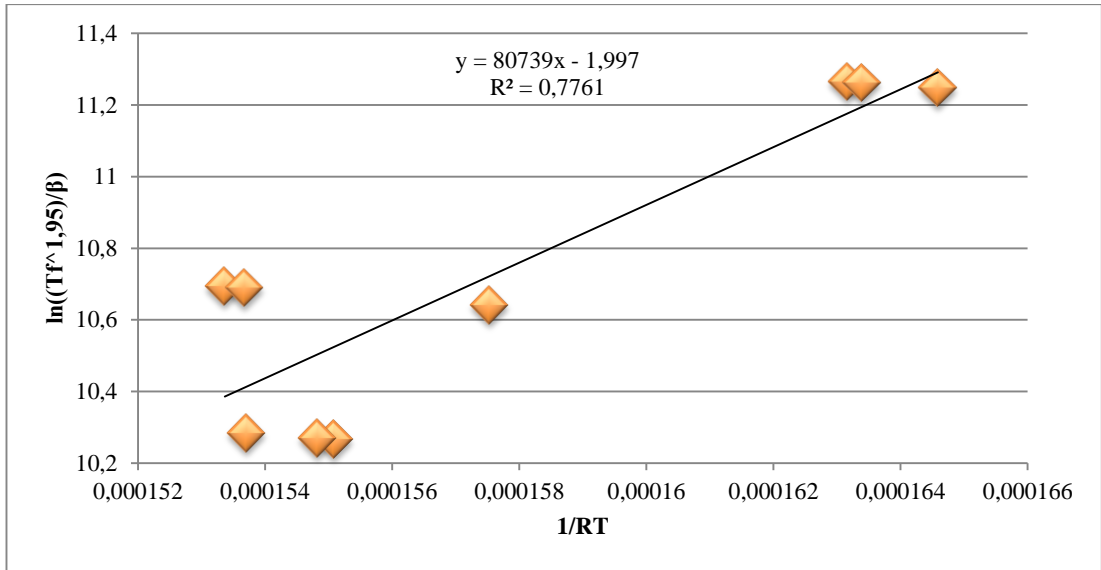
Nome prova	Velocità [K/min]	Peso iniziale [mg]	Peso finale [mg]	Scissione[°C]	Combustione [°C]	Heat [J/g]
Exp yellow v15 1-3	15	17,90	17,30	405,98	502,43	-136,238
Exp yellow v15 2-3	15	18,07	17,97	407,12	503,75	-119,276
Exp yellow v15 3-3	15	21,37	21,13	408,98	509,38	-140,661
			Media	407,4	505,2	-132,1
			Deviazione std	1,5	3,7	11,3
			Scostamento	0,4	0,7	-8,5

**Tabella 4.6** : prove campione giallo velocità 15°C/min con il peso iniziale e il peso finale del campione, dopo il *de-coating* , le temperature dei due picchi di scissione e combustione e i valori dell'entalpia per ogni prova.

Dalla Figura 4.6 si estrapola il valore dell'energia di attivazione della scissione pari a 59,759 kJ/mol mentre dalla Figura 4.7 si ricava il valore dell'energia di attivazione della combustione pari a 80,739 kJ/mol. Quindi utilizzando la formula ed una temperatura isoterma di 480°C si ottiene il tempo equivalente per la scissione di 19 secondi e di 8 minuti e 12 secondi per la combustione.

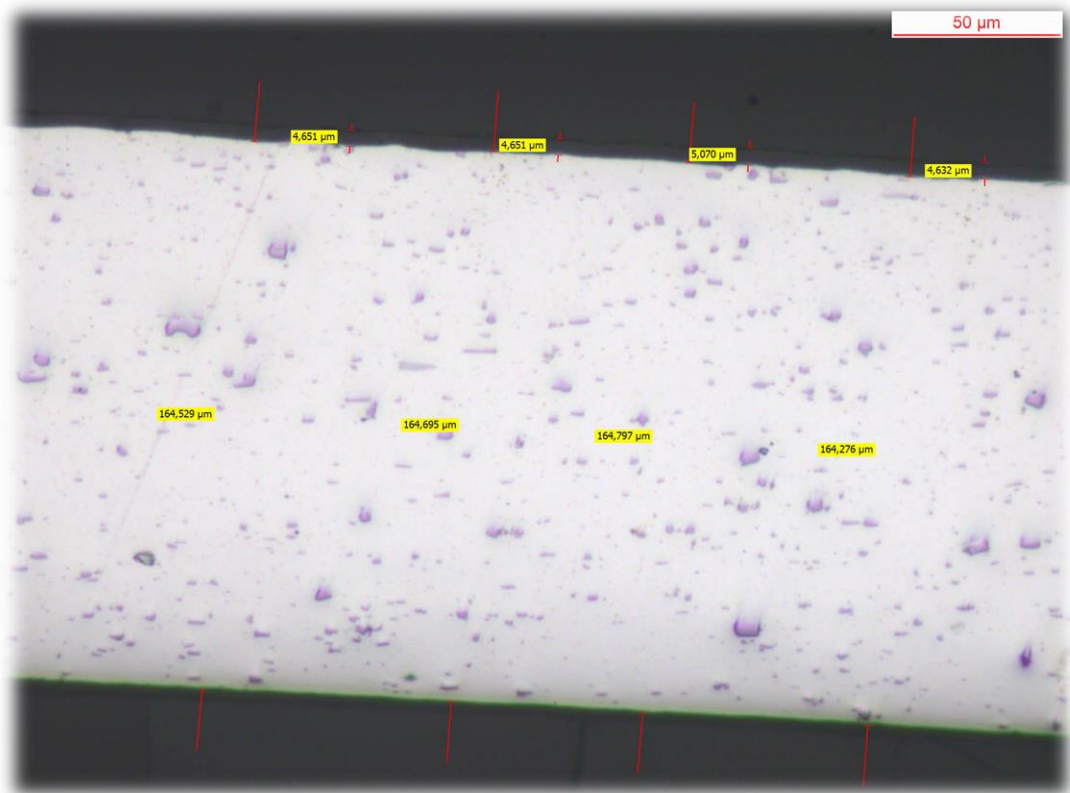


**Figura 4.13** : Energia di attivazione scissione del campione con rivestimento giallo.



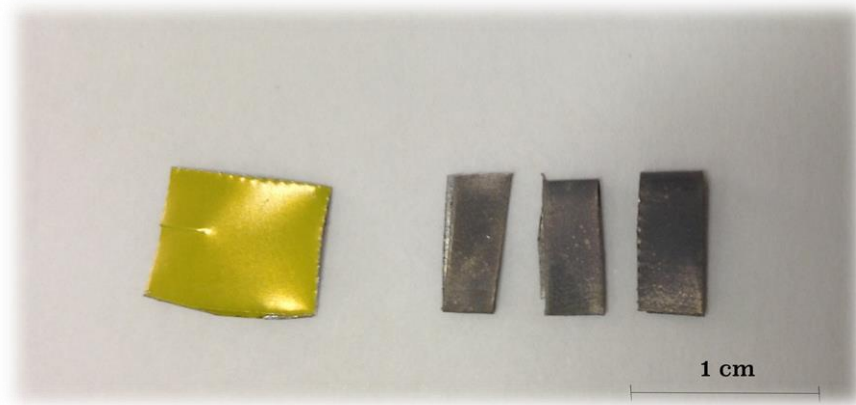
**Figura 4.14** : Energia di attivazione combustione del campione con rivestimento giallo.

In Figura 4.15 è possibile osservare un'immagine al microscopio della sezione del provino prima del trattamento di *de-coating* nella quale vengono evidenziati lo spessore del rivestimento e quello della lega di alluminio.



**Figura 4.15** : Micrografia campione rivestimento giallo con evidenziate gli spessori del rivestimento e dell'alluminio.

La Figura 4.16 mostra la fotografia di un ritaglio di lattina con il suo rivestimento giallo prima del trattamento (a sinistra) e i provini, ritagliati e piegati, dopo il trattamento (a destra).



**Figura 4. 16 :** Fotografia del colore del campione prima e dopo il processo di *de-coating* con velocità di riscaldamento di 15°C/min e temperatura massima di 570°C in aria.

## Rivestimento verde chiaro

### De-coating in aria

Immagini curve DSC per le velocità 5°C/min, 10°C/min e 15°C/min (Figura 4.17, Figura 4.18, Figura 4.19) con evidenziati i picchi di scissione e combustione.

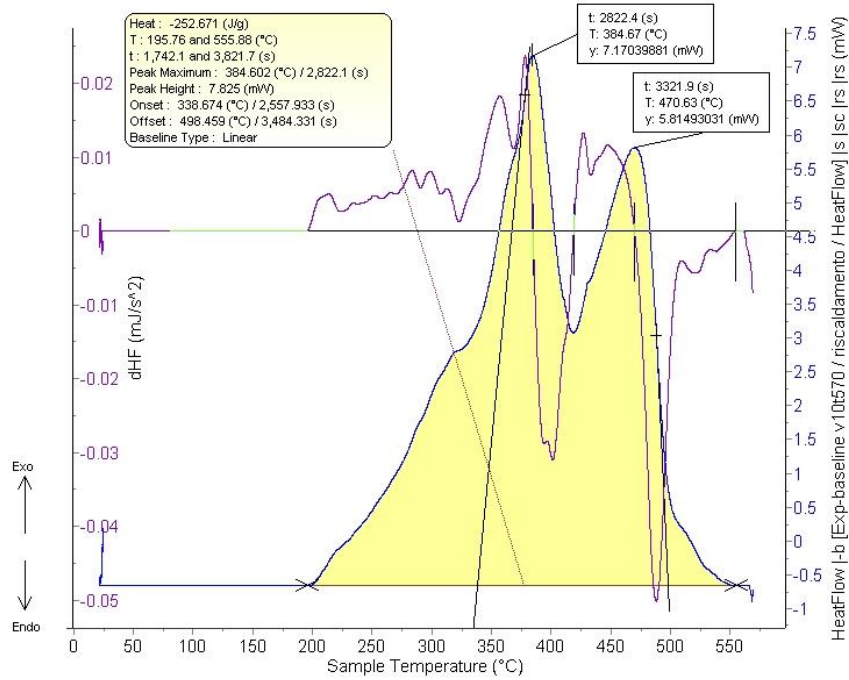


Figura 4.17 : Curva DSC campione verde chiaro velocità di riscaldamento 5°C/min.

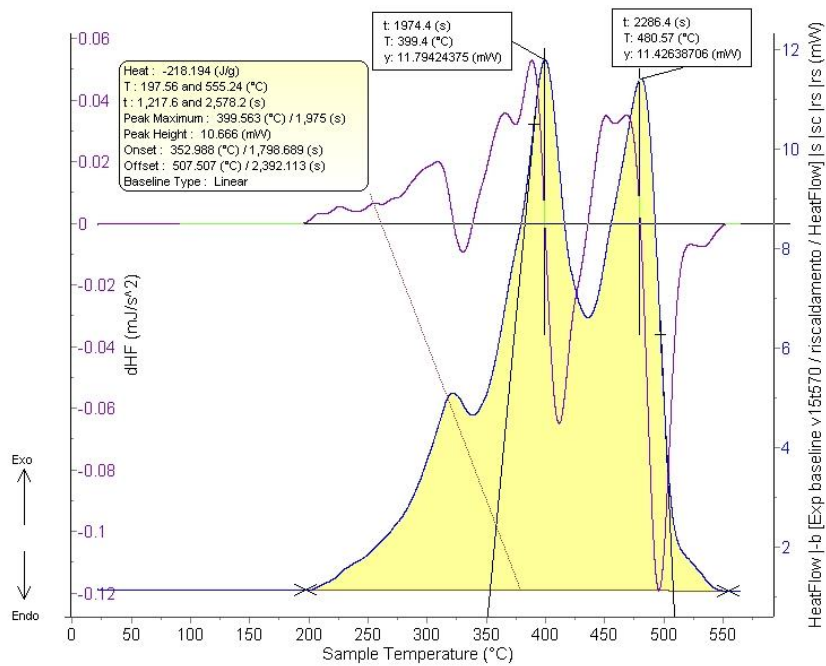


Figura 4.18 : Curva DSC campione verde chiaro velocità di riscaldamento 10°C/min.

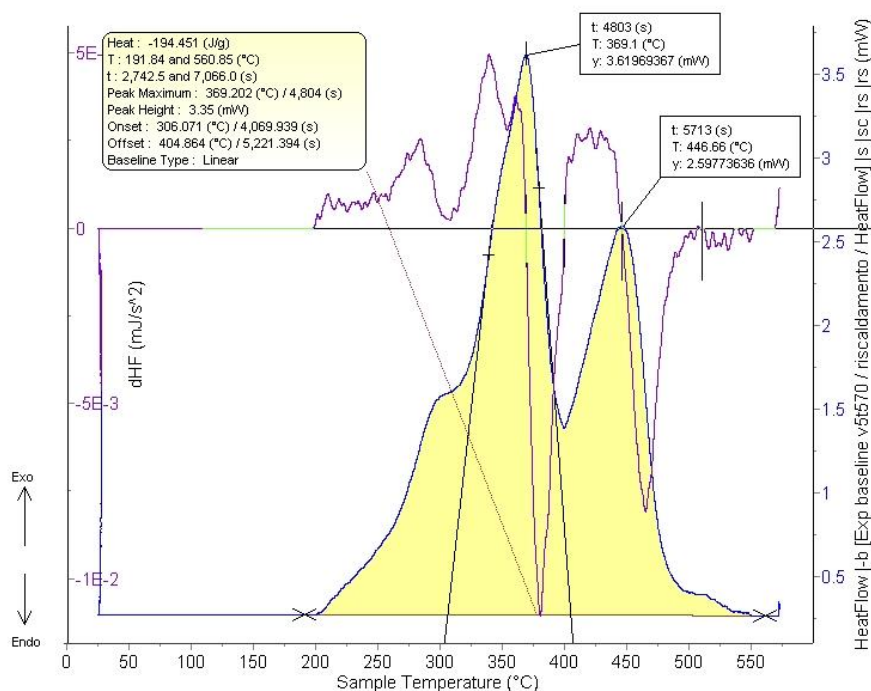


Figura 4.19 : Curva DSC campione verde chiaro velocità di riscaldamento 15°C/min.

Di seguito (Tabella 4.7, Tabella 4.8, Tabella 4.9) sono riportati i dati ottenuti tramite l'elaborazione della curva DSC del campione con rivestimento verde chiaro. Sono stati tabulati i dati inerenti al peso iniziale e finale del provino al termine del processo, le temperature delle due reazioni di scissione e combustione e l'entalpia dell'intero processo. Inoltre si sono calcolati la media, la deviazione standard e lo scostamento.

Nome prova	Velocità [K/min]	Peso iniziale [mg]	Peso finale [mg]	Scissione[°C]	Combustione [°C]	Heat [J/g]
Exp green v5 1-3	5	25,30	24,23	369,44	444,85	-199,593
Exp green v5 2-3	5	23,77	23,00	369,1	446,66	-194,451
Exp green v5 3-3	5	22,20	21,83	371,89	450,24	-249,306
			Media	370,1	447,2	-214,4
			Deviazione std	1,5	2,7	30,3
			Scostamento	0,4	0,6	-14,1

Tabella 4.7 : prove campione verde chiaro velocità 5°C/min con il peso iniziale e il peso finale del campione, dopo il *de-coating* , le temperature dei due picchi di scissione e combustione e i valori dell'entalpia per ogni prova.



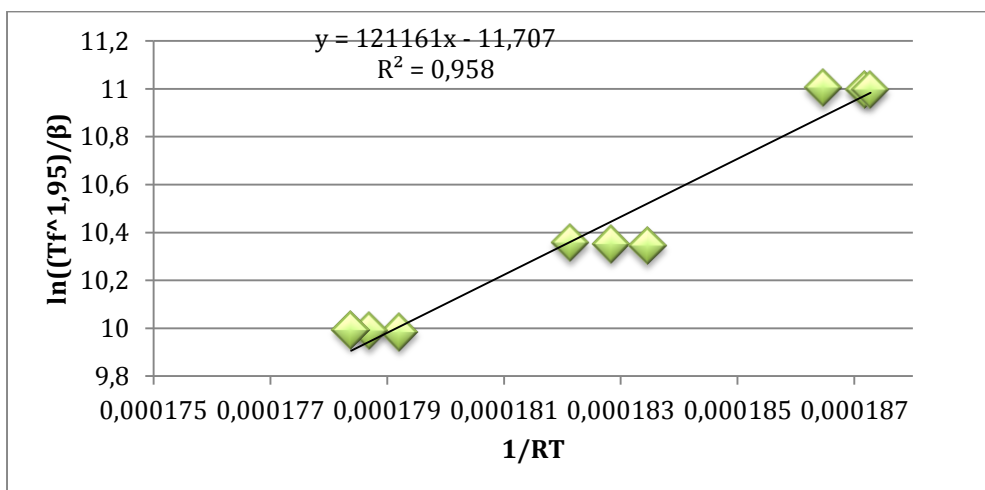
Nome prova	Velocità [K/min]	Peso iniziale [mg]	Peso finale [mg]	Scissione[°C]	Combustione [°C]	Heat [J/g]
Exp green v10 1-3	10	25,70	24,33	384,67	470,63	-252,761
Exp green v10 2-3	10	27,07	26,10	382,46	469,45	-250,433
Exp green v10 3-3	10	20,50	20,00	387,21	467,54	-239,632
Media				384,8	469,2	-247,6
Deviazione std				2,4	1,5	7,0
Scostamento				0,6	0,3	-2,8

**Tabella 4.8** : prove campione verde chiaro velocità 10°C/min con il peso iniziale e il peso finale del campione, dopo il *de-coating* , le temperature dei due picchi di scissione e combustione e i valori dell'entalpia per ogni prova.

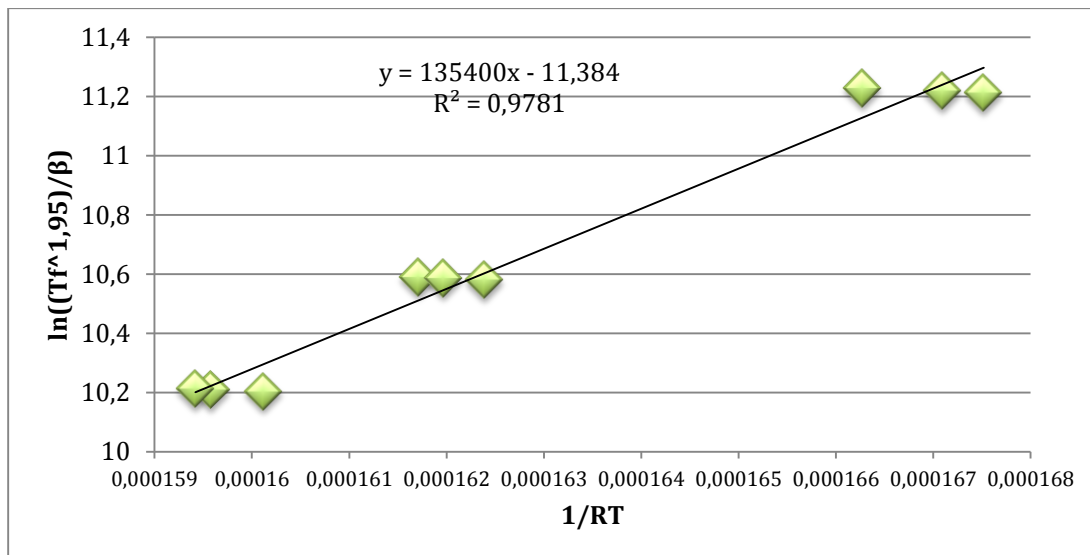
Nome prova	Velocità [K/min]	Peso iniziale [mg]	Peso finale [mg]	Scissione[°C]	Combustione [°C]	Heat [J/g]
Exp green v15 1-3	15	25,10	24,37	399,4	480,57	-218,194
Exp green v15 2-3	15	17,47	16,93	399,95	478,03	-234,144
Exp green v15 3-3	15	20,53	19,63	401,13	481,33	-219,663
Media				400,2	479,9	-224,0
Deviazione std				0,9	1,7	8,8
Scostamento				0,2	0,4	-3,9

**Tabella 4.9** : prove campione verde chiaro velocità 15°C/min con il peso iniziale e il peso finale del campione, dopo il *de-coating* , le temperature dei due picchi di scissione e combustione e i valori dell'entalpia per ogni prova.

Dalla Figura 4.6 si estrapola il valore dell'energia di attivazione della scissione pari a 121,161 kJ/mol mentre dalla Figura 4.7 si ricava il valore dell'energia di attivazione della combustione pari a 135,4 kJ/mol. Quindi utilizzando la formula ed una temperatura isoterma di 480°C si ottiene il tempo equivalente per la scissione di 11 secondi e di 2 minuti e 16 secondi per la combustione.

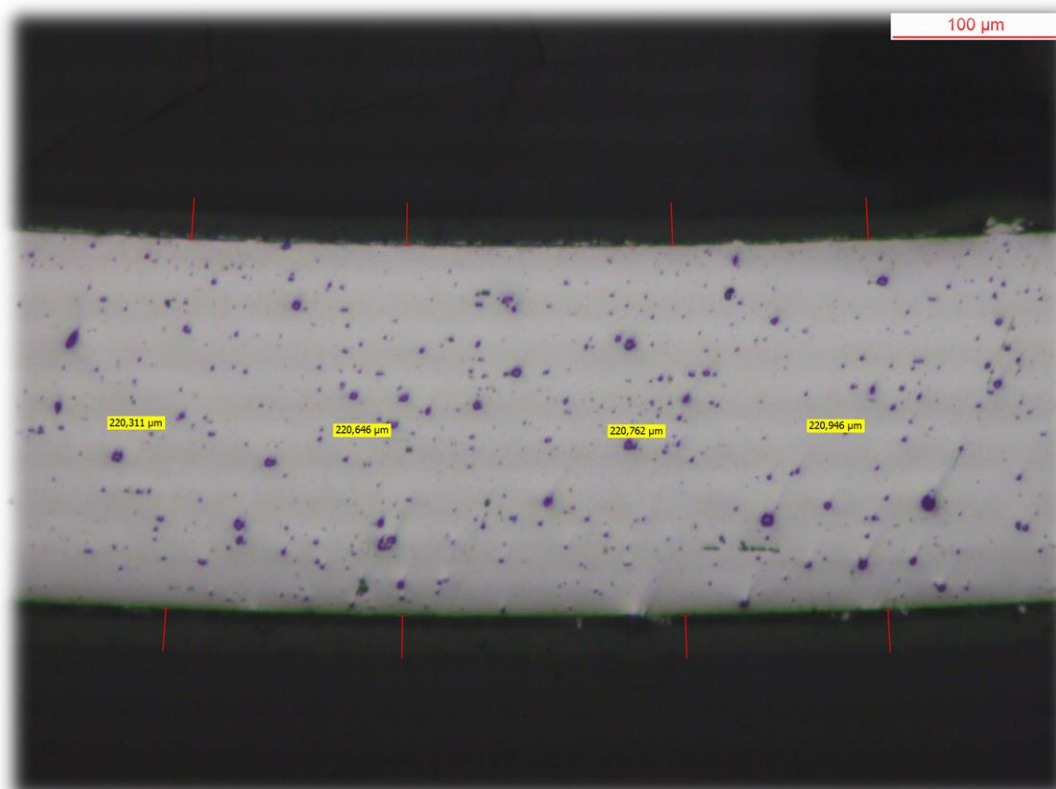


**Figura 4.20** : Energia di attivazione scissione del rivestimento verde chiaro.



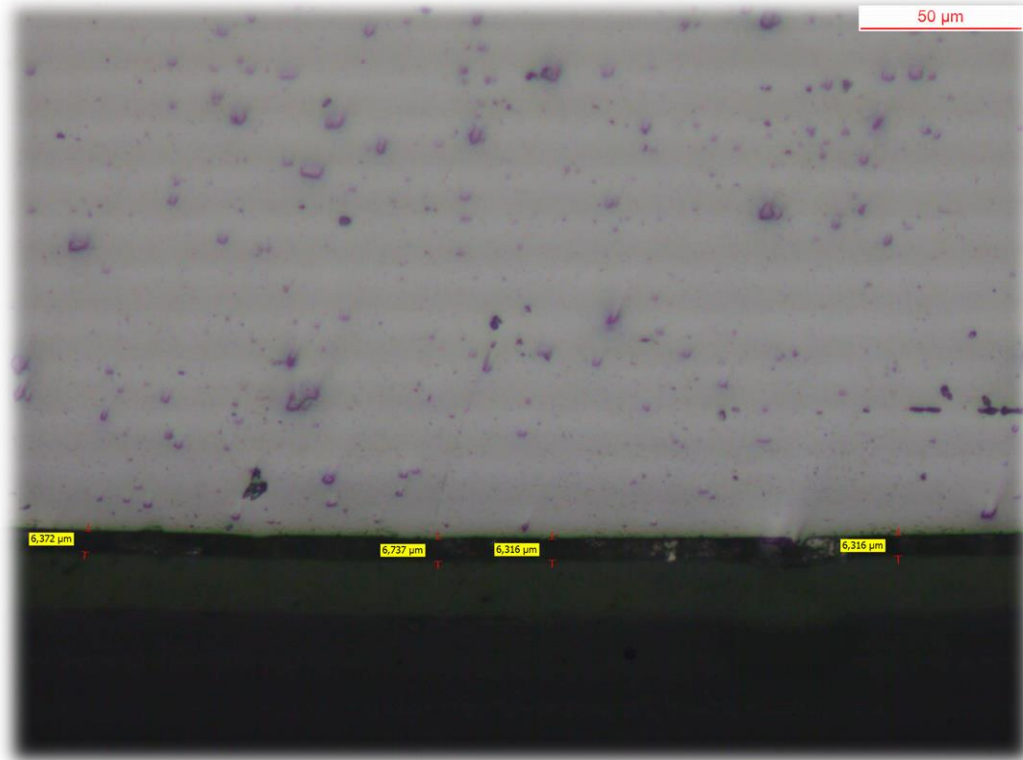
**Figura 4.21** : Energia di attivazione combustione del rivestimento verde chiaro.

In Figura 4.22 è possibile osservare un'immagine al microscopio della sezione del provino prima del trattamento di *de-coating* nella quale viene evidenziato lo spessore della lega di alluminio del campione.



**Figura 4.22** : Micrografia campione rivestimento verde chiaro con evidenziato lo spessore del rivestimento.

In Figura 4.23 è possibile esaminare un'immagine al microscopio della sezione del provino prima del trattamento di *de-coating* nella quale è stato evidenziato lo spessore del rivestimento.



**Figura 4.23** : Micrografia campione rivestimento verde chiaro con evidenziato lo spessore dell'alluminio.

La Figura 4.24 mostra la fotografia di una parte della tapparella verde chiaro prima del trattamento (a sinistra) e i provini, ritagliati e piegati, dopo il trattamento (a destra). Qui si può osservare come il colore non venga eliminato completamente, come negli altri rivestimenti, ma rimanga di un colore verde più chiaro e opaco dalla consistenza friabile. Questo può essere dovuto ad una maggiore presenza di componenti inorganiche all'interno del rivestimento.

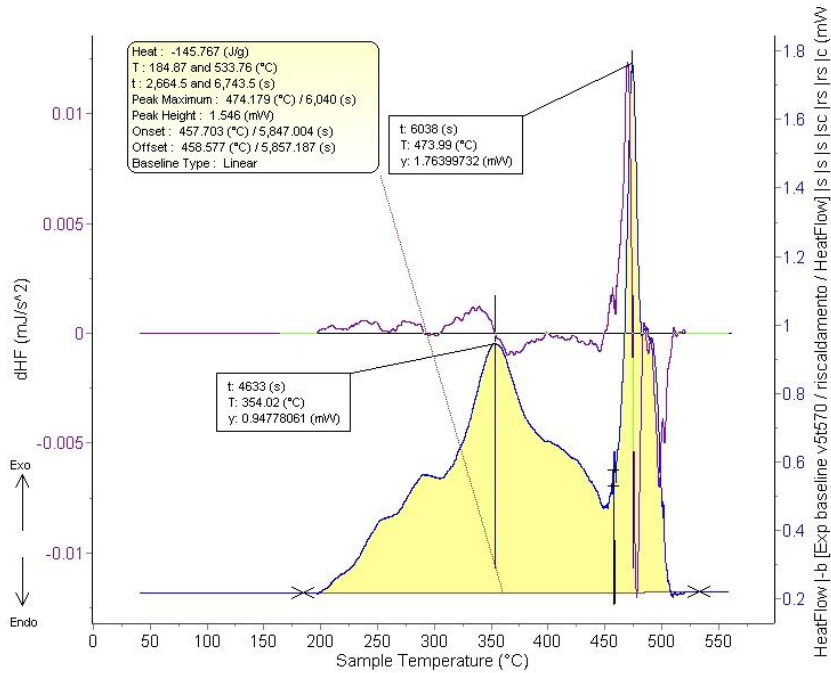


**Figura 4.24** : Fotografia del colore del campione prima e dopo il processo di *de-coating* con velocità di riscaldamento di 5°C/min e temperatura massima di 570°C in aria.

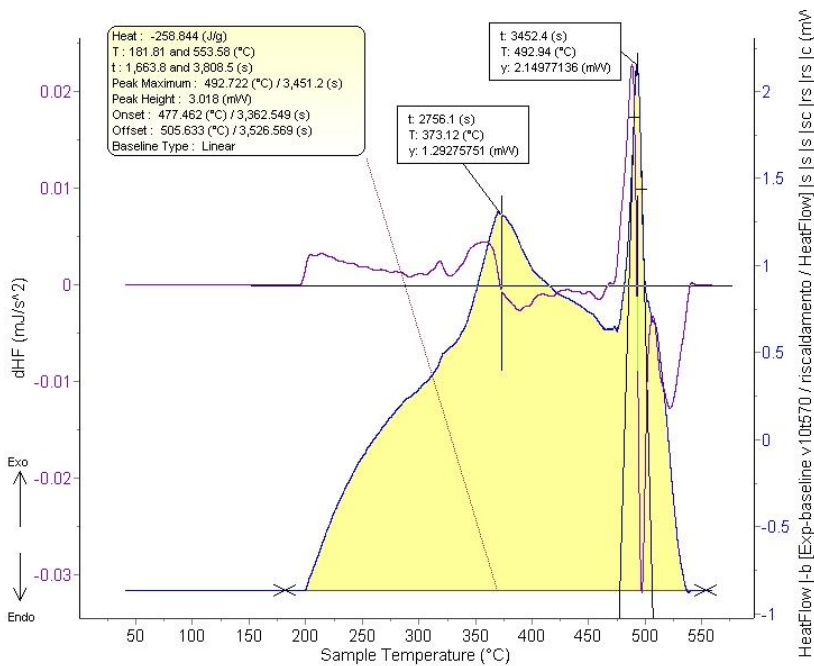
## Rivestimento verde scuro

### De-coating in aria

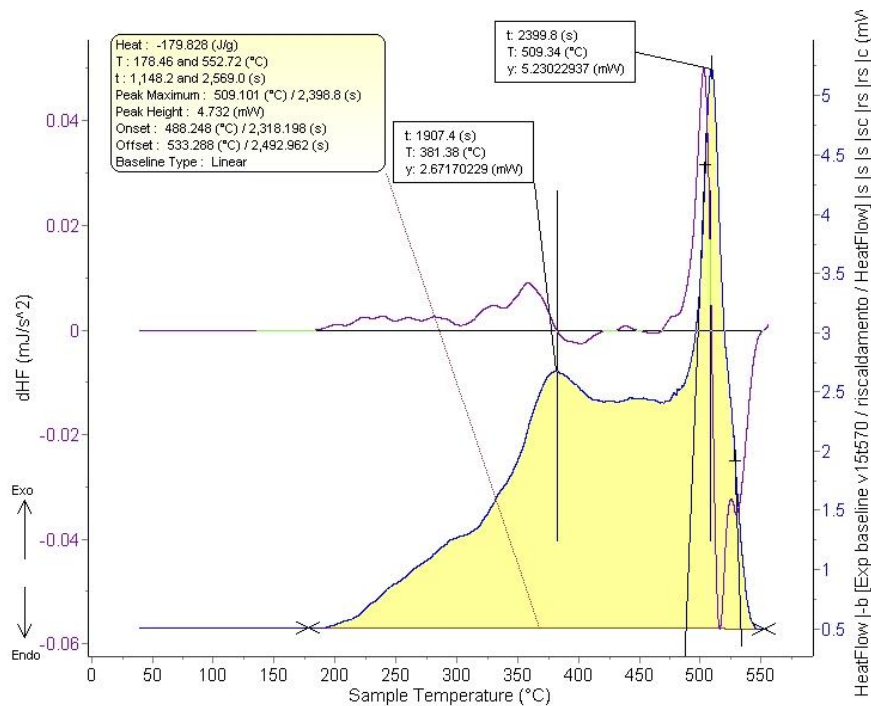
Immagini curve DSC per le velocità 5°C/min, 10°C/min e 15°C/min (Figura 4.25, Figura 4.26, Figura 4.27) con evidenziati i picchi di scissione e combustione.



**Figura 4.25** : Curva DSC campione verde scuro velocità di riscaldamento 5°C/min.



**Figura 4.26** : Curva DSC campione verde scuro velocità di riscaldamento 10°C/min.



**Figura 4.27** : Curva DSC campione verde scuro velocità di riscaldamento 15°C/min.

Di seguito (Tabella 4.10, Tabella 4.11, Tabella 4.12) sono riportati i dati ottenuti tramite l'elaborazione della curva DSC del campione con rivestimento verde scuro. Sono stati tabulati i dati inerenti al peso iniziale e finale del provino al termine del processo, le temperature delle due reazioni di scissione e combustione e l'entalpia dell'intero processo. Inoltre si sono calcolati la media, la deviazione standard e lo scostamento.

Nome prova	Velocità [K/min]	Peso iniziale [mg]	Peso finale [mg]	Scissione[°C]	Combustione [°C]	Heat [J/g]
Exp green coke v5 1-3	5	10,10	9,93	354,54	476,43	-129,6
Exp green coke v5 2-3	5	10,10	9,97	354,02	473,99	-145,767
Exp green coke v5 3-3	5	10,17	10,07	349,71	480,4	-133,634
			Media	352,7	476,9	-136,3
			Deviazione std	2,6	3,2	8,4
			Scostamento	0,7	0,7	-6,2

**Tabella 4.10** : prove campione verde scuro velocità 5°C/min con il peso iniziale e il peso finale del campione, dopo il *de-coating* , le temperature dei due picchi di scissione e combustione e i valori dell'entalpia per ogni prova.

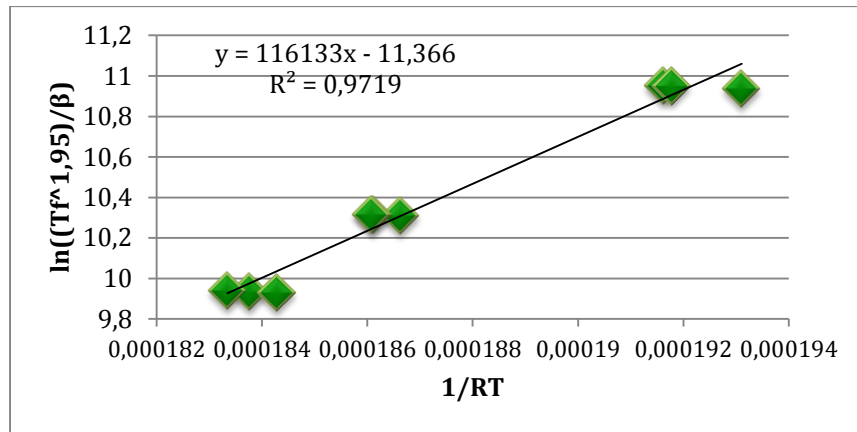
Nome prova	Velocità [K/min]	Peso iniziale [mg]	Peso finale [mg]	Scissione[°C ]	Combustione [°C]	Heat [J/g]
Exp green coke v10 1-3	10	8,90	8,73	371,35	493,81	-218,409
Exp green coke v10 2-3	10	10,07	9,87	373,12	492,94	-258,844
Exp green coke v10 3-3	10	9,10	8,80	373,22	494,71	-242,466
			Media	372,6	493,8	-239,9
			Deviazione std	1,0	0,9	20,3
			Scostamento	0,3	0,2	-8,5

**Tabella 4.11** : prove campione verde scuro velocità 10 °C/min con il peso iniziale e il peso finale del campione, dopo il *de-coating* , le temperature dei due picchi di scissione e combustione e i valori dell'entalpia per ogni prova.

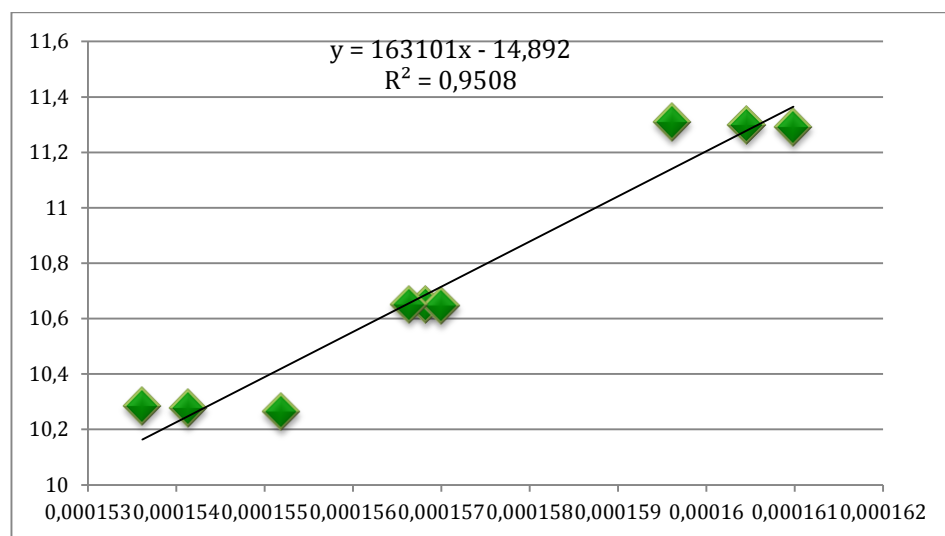
Nome prova	Velocità [K/min]	Peso iniziale [mg]	Peso finale [mg]	Scissione[°C ]	Combustione [°C]	Heat [J/g]
Exp green coke v15 1-3	15	10,40	10,23	381,38	509,84	-179,874
Exp green coke v15 2-3	15	11,00	10,70	379,54	501,9	-296,895
Exp green coke v15 3-3	15	10,50	10,20	382,88	507,18	-199,767
			Media	381,	506,3	-225,5
			Deviazione std	1,7	4,0	62,6
			Scostamento	0,4	0,8	-27,8

**Tabella 4.12** : prove campione verde scuro velocità 15 °C/min con il peso iniziale e il peso finale del campione, dopo il *de-coating* , le temperature dei due picchi di scissione e combustione e i valori dell'entalpia per ogni prova.

Dalla Figura 4.6 si estrapola il valore dell'energia di attivazione della scissione pari a 116,133 kJ/mol mentre dalla Figura 4.7 si ricava il valore dell'energia di attivazione della combustione pari a 163,101 kJ/mol. Quindi utilizzando la formula ed una temperatura isoterma di 480°C si ottiene il tempo equivalente per la scissione di 8 secondi e di 4 minuti e 46 secondi per la combustione.

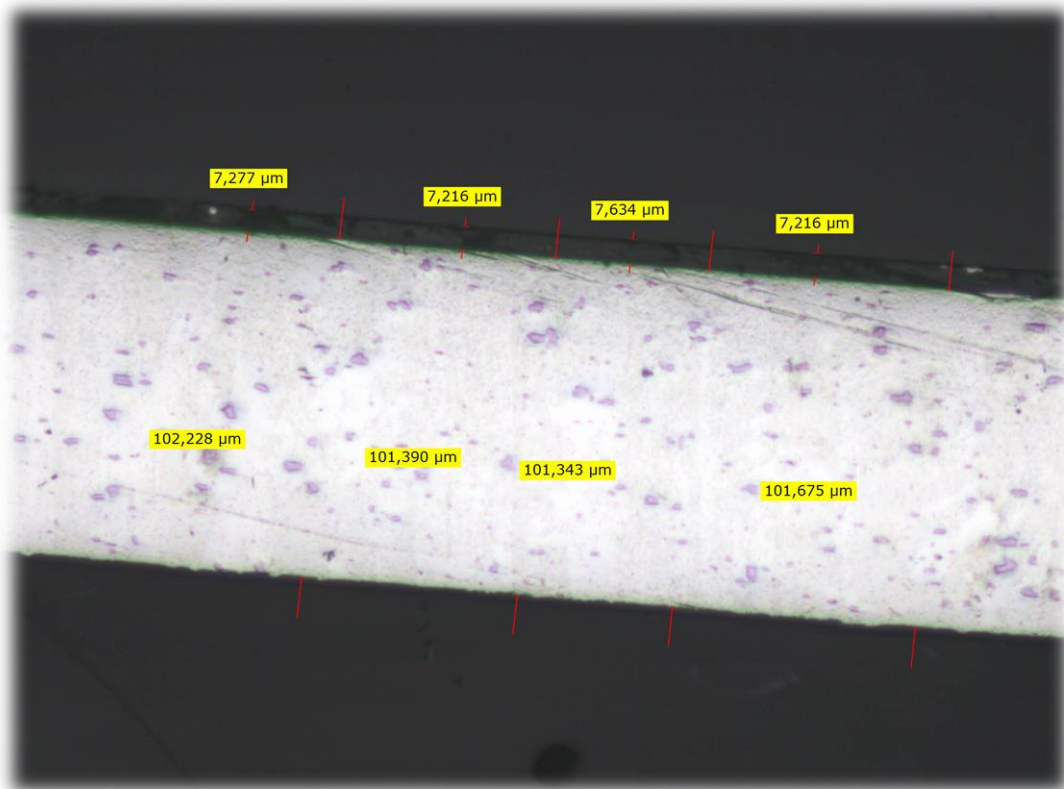


**Figura 4.28** : Energia di attivazione scissione del campione con rivestimento verde scuro.



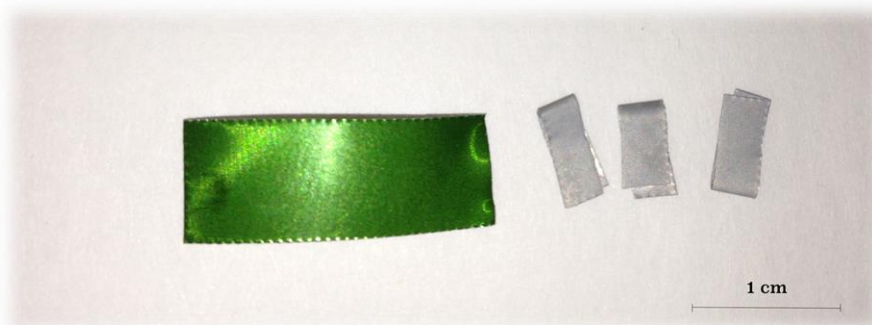
**Figura 4.29** : Energia di attivazione combustione del campione con rivestimento verde scuro.

In Figura 4.30 è possibile osservare un'immagine al microscopio della sezione del provino prima del trattamento di *de-coating* nella quale vengono evidenziati lo spessore del rivestimento e quello della lega di alluminio.



**Figura 4.30** : Micrografia campione rivestimento verde scuro con evidenziate gli spessori del rivestimento e dell'alluminio.

La Figura 4.31 mostra la fotografia di un ritaglio di lattina con il suo rivestimento giallo prima del trattamento (a sinistra) e i provini, ritagliati e piegati, dopo il trattamento (a destra). I provini trattati presentano un colore grigio chiaro dalla consistenza friabile.

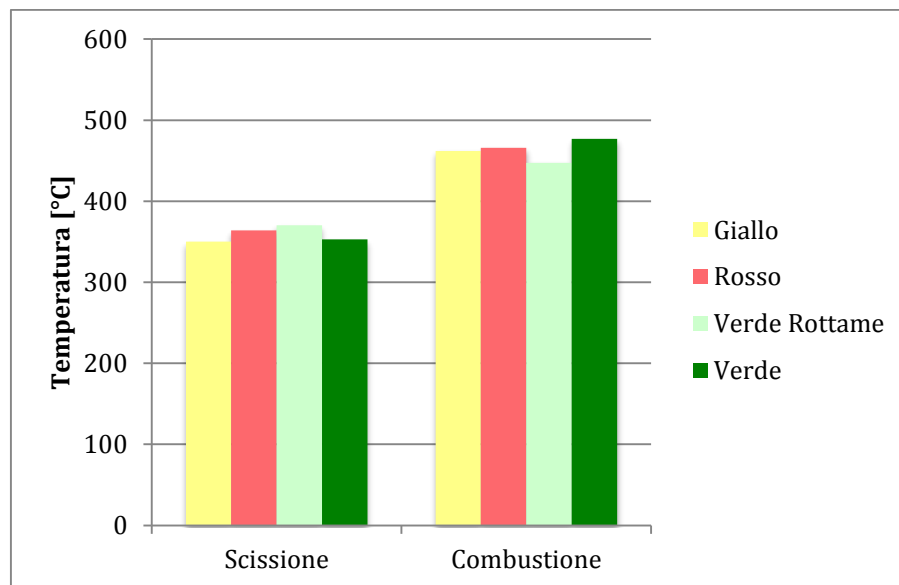


**Figura 4.31** : Fotografia del colore del campione prima e dopo il processo di *de-coating* con velocità di riscaldamento di 10°C/min e temperatura massima di 570°C in aria.

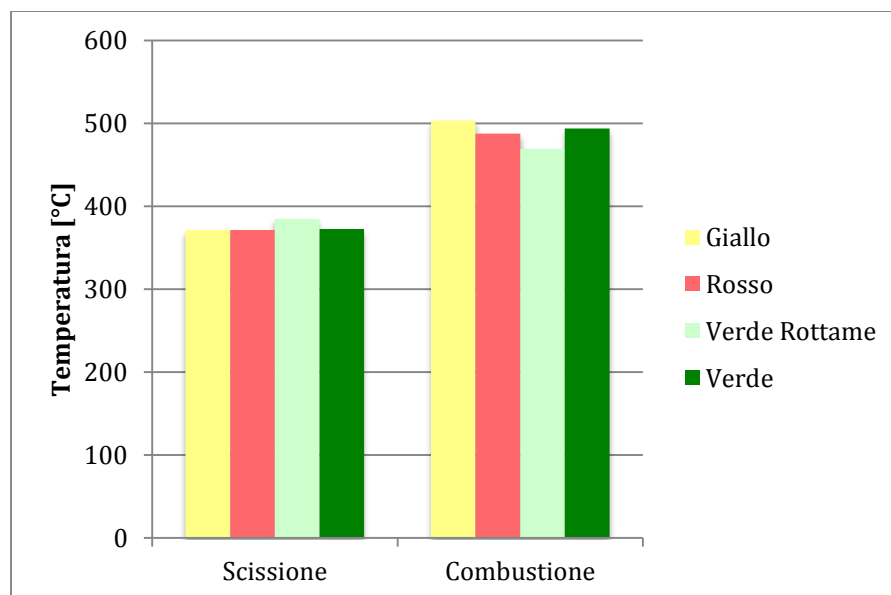


## 4.2 Confronto rivestimenti

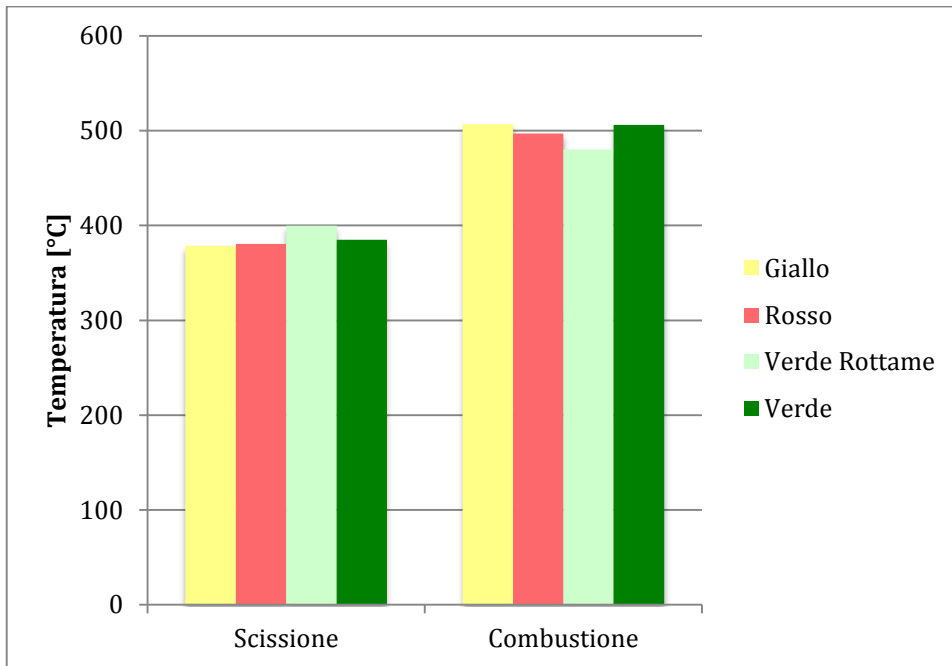
In questo paragrafo si vogliono confrontare i risultati ottenuti dai diversi colori dei rivestimenti. Dai grafici si vuole individuare se sono presenti relazioni tra le temperature di scissione e combustione dei diversi colori alle stesse velocità di riscaldamento (Figura 4.32, Figura 4.33, Figura 4.34). Inoltre si vuole osservare come influisca la velocità di riscaldamento sulle stesse (Figura 4.35, Figura 4.36, Figura 4.37, 4.38).



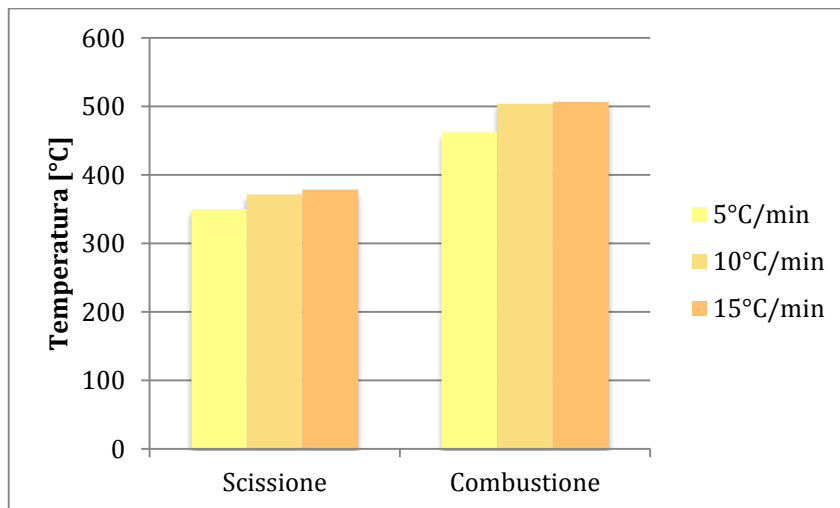
**Figura 4.32:** Comparazione delle temperature di scissione e combustione con velocità di riscaldamento di 5 °C/min.



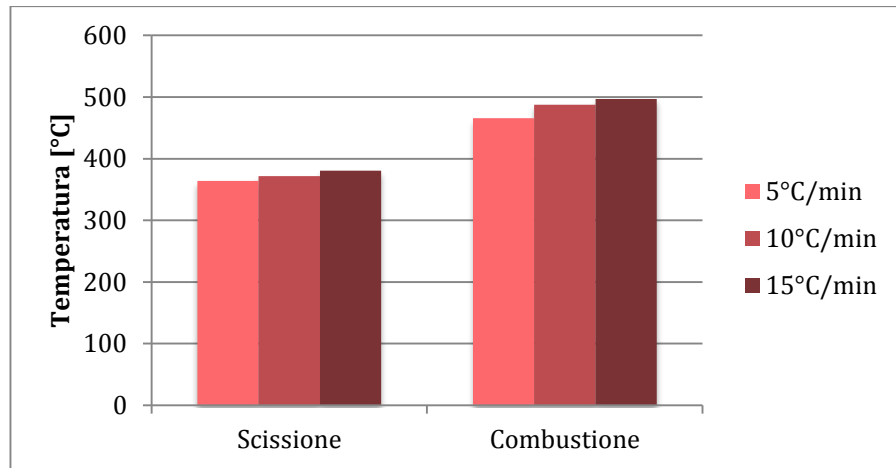
**Figura 4.33:** Comparazione delle temperature di scissione e combustione con velocità di riscaldamento di 10 °C/min.



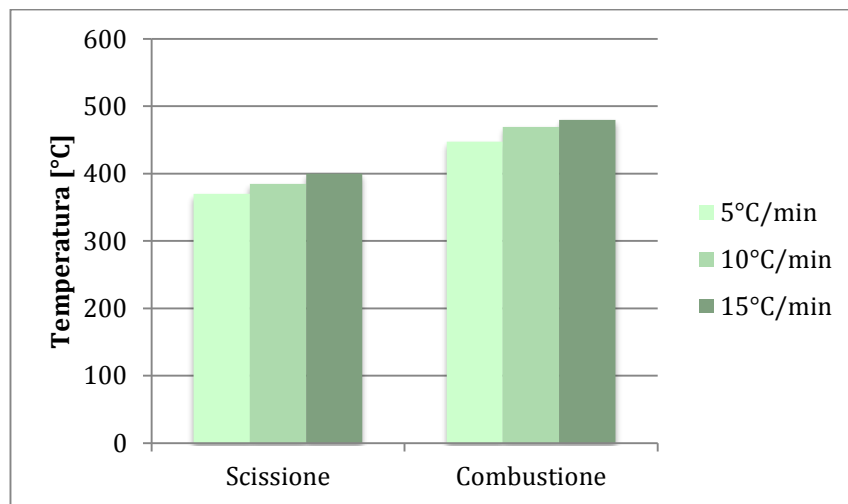
**Figura 4.32:** Comparazione delle temperature di scissione e combustione con velocità di riscaldamento di 15 °C/min.



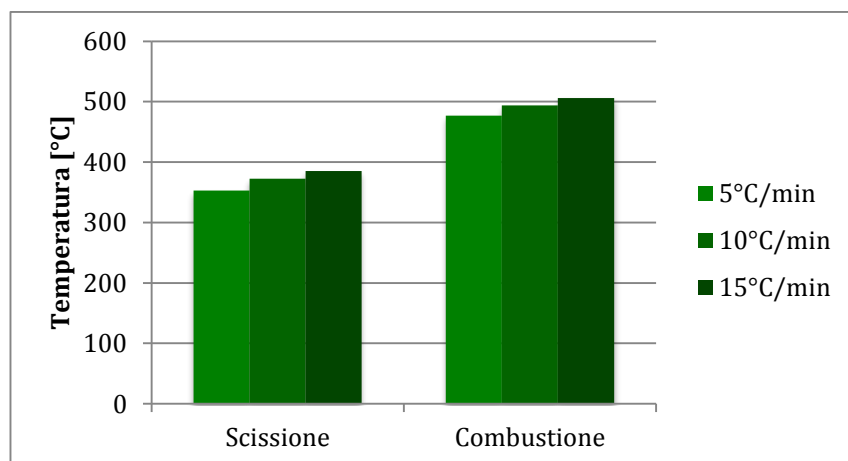
**Figura 4.35 :** Comparazione tra la temperatura di scissione e combustione del campione con *rivestimento giallo* alle diverse velocità di riscaldamento.



**Figura 4.36** : Comparazione tra la temperatura di scissione e combustione del campione con *rivestimento rosso* alle diverse velocità di riscaldamento.



**Figura 4.37** : Comparazione tra la temperatura di scissione e combustione del campione con *rivestimento verde chiaro* alle diverse velocità di riscaldamento.



**Figura 4.38** : Comparazione tra la temperatura di scissione e combustione del campione con *rivestimento verde scuro* alle diverse velocità di riscaldamento.

Dall'analisi dei grafici relativi alle temperature dei due picchi si può osservare che aumentando la velocità di riscaldamento aumentano anche le temperature di scissione e combustione.

Nella Figura 4.39 e Figura 4.40 viene comparata l'energia di attivazione della scissione e della combustione. Da queste figure è possibile osservare come l'energia di attivazione della scissione sia sempre inferiore a quella della combustione tranne nel caso del rivestimento rosso. Questo può essere dovuto o ad un errore eseguito durante la procedura sperimentale oppure a causa di reazioni particolari che avvengono all'interno del materiale durante il trattamento. Inoltre per un'analisi più accurata dell'energia di attivazione potrebbe essere consigliabile eseguire altre prove con un'altra velocità di riscaldamento.

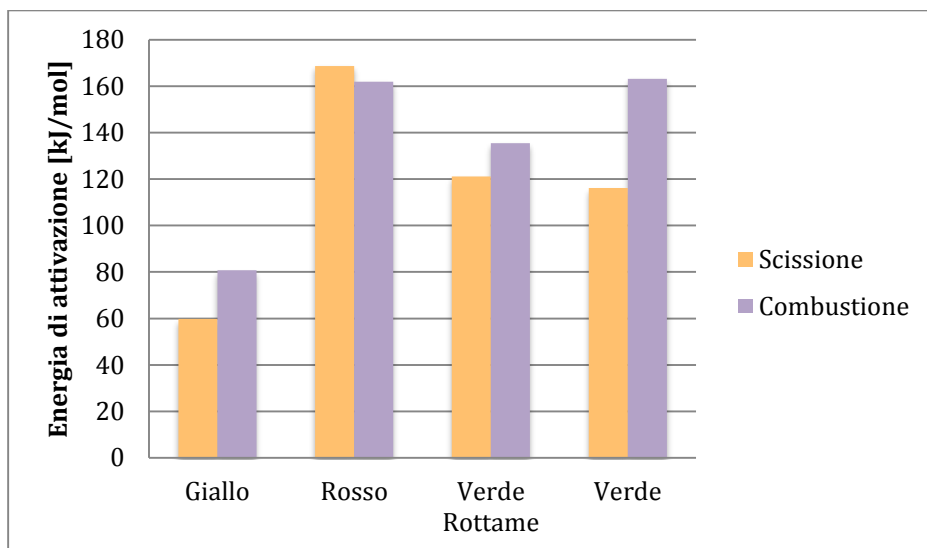


Figura 4.39 : Comparazione tra l'energia di attivazione della scissione e della combustione per ogni colore del rivestimento.

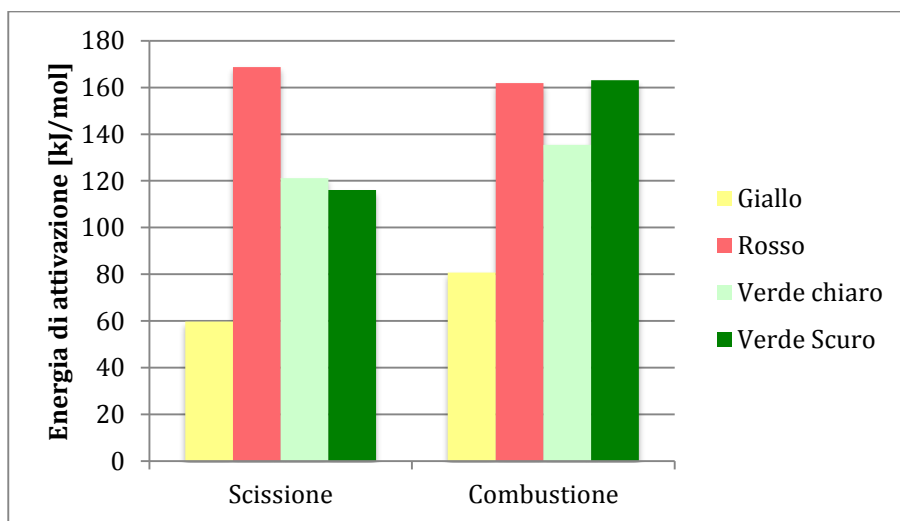


Figura 4.40 : Comparazione dell'energia di scissione e di combustione per ogni colore del rivestimento.

## CONCLUSIONI

Lo scopo dell'elaboratore era quello di studiare il processo termico di *de-coating* delle leghe di alluminio tramite la calorimetria differenziale a scansione DSC. Per la caratterizzazione di questo processo termico si sono sottoposti i campioni di colori diversi ad un programma controllato di temperatura, con diverse velocità di riscaldamento, al fine di studiarne le reazioni.

Dall'analisi delle curve elaborate tramite il software sono emersi due picchi che corrispondono alle reazioni di scissione e combustione del rivestimento della lega in esame. I valori, ottenuti sperimentalmente in laboratorio, della temperatura di scissione e combustione, evidenziano una somiglianza con quelli trovati nella letteratura.

Dai dati ottenuti si è verificato che l'aumento della velocità di riscaldamento porta ad un aumento della temperatura di scissione e combustione in tutte le prove effettuate.

Per tutte le velocità di riscaldamento tra le due reazioni è presente un intervallo costante di temperatura, cioè la differenza in gradi tra le due reazioni rimane costante. Per il colore rosso e giallo questo intervallo di temperatura è uguale, mentre i colori verde chiaro e verde scuro presentano rispettivamente il minor intervallo e il maggiore intervallo tra i rivestimenti analizzati. Inoltre le curve elaborate hanno evidenziato tutte un andamento molto simile.

Grazie a questi dati è stato possibile ricavare l'energia di attivazione e il tempo equivalente per la scissione e la combustione durante un processo isoterma. L'energia di attivazione della scissione dei rivestimenti giallo, verde chiaro e verde scuro è inferiore dell'energia di attivazione della combustione, mentre per il colore rosso del rivestimento l'energia di attivazione della scissione è risultata superiore a quella di combustione. Questo diverso andamento merita ulteriori analisi di approfondimento. Inoltre per un'analisi più accurata dell'energia di attivazione potrebbe essere consigliabile eseguire prove con un'altra velocità di riscaldamento. L'energia di attivazione di scissione e quella della combustione del rivestimento di colore rosso sono risultate le più elevate.

Il tempo massimo per la scissione e per la combustione è quello del rivestimento di colore giallo ed è rispettivamente di 1 minuto e 19 secondi, mentre per la combustione è stato di 8 minuti e 12 secondi. Questo rivestimento è quello con energia di attivazione

inferiore, rispetto agli altri, ed è quello che impiega più tempo affinché le due reazioni avvengano.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Luciano Piergiovanni Sara Limbo ed Springer “Food packaging: Materiali, tecnologie e qualità degli alimenti”
- [2] <http://www.cial.it/category/alluminio-e-riciclo/il-riciclo/>
- [3] Schlesinger M. E. “Aluminium recycling, CRC Press Taylor&Francis Group, 2007, p. 3”
- [4] Rombach, G., “*Material for the Future: Aluminium Products and Processes*, DMG Business Media, Ltd., Surrey, UK, 1998., p.6”
- [5] Evans R. & Guest G. “The aluminium decoating handbook”, Stein Atkinson Stordy Ltd., Wolverhampton, U.K., June 2000
- [6] Evans, R.J., in 7th Austr. Asian Conf. Alum. Cast House, Technol., Whiteley, P.R., Ed., TMS–AIME, Warrendale, PA, 2001, p. 331.
- [7] [http://aluplanet.com/documenti/InfoAlluminio/Processo\\_decoating\\_e\\_fusione.pdf](http://aluplanet.com/documenti/InfoAlluminio/Processo_decoating_e_fusione.pdf)
- [8] McAvoy, B., McNeish, J., and Stevens, W., in 2nd Int. Symp. Recycl. Met. Eng. Mater., van Linden, J.H.L., Stewart, D.L. Jr., and Sahai, Y., Eds., TMS–AIME, Warrendale, PA, 1990, p. 203
- [9] Anne Kvithyld, C.E.M. Meskers, Sean Gaal, Markus Reuter, and Thorvald Abel Engh “Recycling Light Metals: Optimal Thermal De-coating”, August 2008
- [10] Stevens, W. and Tremblay, F. “*Light Metals 1997*, Huglen, R., TMS–AIME, Warrendale, PA, 1990, p. 709.”
- [11] <http://www.istec.cnr.it/index.php/risorse/competenze/51-analisi-termiche>
- [12] M. J. Starink “Analysis of aluminium based alloys by calorimetry: quantitative analysis of reactions and reaction kinetics”
- [13] Paul Gabbot “Principles and Applications of Thermal Analysis”
- [14] <http://www.setaram.com/setaram-products/thermal-analysis/differential-scanning-calorimetry-dsc-differential-thermal-analysis-dta/labsys-evo>
- [15] <http://www.ing.unitn.it/~colombo/lattine/sito/3%20IL%20PROCESSO%20DI%20PRODUZIONE%20DELLA%20LATTINA.htm>
- [16] [https://medium.com/@kevin\\_ashton/what-coke-contains-221d449929ef](https://medium.com/@kevin_ashton/what-coke-contains-221d449929ef)





## INDICE DELLE FIGURE E DELLE TABELLE

<b>Figura 1.1:</b> Utilizzo energetico (113 GJ /ton) [4] .....	9
<b>Figura 1.2:</b> Utilizzo energetico per la produzione di alluminio secondario. (13,6 GJ/ton) [4] .....	9
<b>Tabella 1.1:</b> Prodotti di alluminio e i suoi rivestimenti. [6] .....	12
<b>Figura 1.3:</b> Effetto della lega e del rivestimento sulla perdita di colata in rifusione flussata e senza flusso. [8] .....	14
<b>Figura 1.4:</b> Rappresentazione schematica del processo di <i>de-coating</i> termico. [9] .....	15
<b>Figura 1.5:</b> Forno rotativo per <i>de-coating</i> . [10] .....	17
<b>Figura 1.6:</b> Forno per <i>de-coating</i> a nastro [10] .....	19
<b>Figura 2.1:</b> DSC a compensazione di energia con fornaci separate. [13] .....	23
<b>Figura 2.2:</b> DSC a flusso di calore, un'unica fornace contenente sia il campione che il riferimento. [13] .....	24
<b>Figura 2.3:</b> Transizioni in funzione del tempo e della temperatura a velocità di scansione differenti. [13] .....	26
<b>Figura 2.4:</b> Derivata seconda della curva originale [13] .....	29
<b>Figura 3.1:</b> Macchina DSC a flusso di calore LABSYS evo. [14] .....	31
<b>Tabella 3.1:</b> Specifiche tecniche della macchina DSC LABSYS evo. [14] .....	32
<b>Figura 3.2 :</b> Microscopio ottico Leica DM 2500. ....	32
<b>Figura 3.3:</b> Fotografia dei campioni ritagliati dalle lattine utilizzati per l'analisi con il microscopio ottico. ....	33
<b>Figura 3.4:</b> Fotografia dei campioni inglobati a freddo. ....	34
<b>Figura 3.5:</b> Rappresentazione grafica del profilo di temperatura in funzione del tempo per la procedura sperimentale con temperatura massima 570°C e velocità 5°C/min. ....	35
<b>Figura 3.6:</b> Rappresentazione grafica del profilo di temperatura in funzione del tempo per la procedura sperimentale con temperatura massima 570°C e velocità 10°C/min. ....	36
<b>Figura 3.7:</b> Rappresentazione grafica del profilo di temperatura in funzione del tempo per la procedura sperimentale con temperatura massima 570°C e velocità 15°C/min. ....	36
<b>Figura 4.1:</b> Curva DSC con campione di lattina colore rosso con velocità di riscaldamento 10C°/min e temperatura massima di 570°C in Argon. ....	40
<b>Figura 4.2:</b> Fotografia del campione rosso dopo aver completato la procedura con velocità di riscaldamento 10C°/min e temperatura massima di 570°C in Argon .....	40
<b>Figura 4.3:</b> Curva DSC campione rosso velocità di riscaldamento 5°C/min. ....	41
<b>Figura 4.4:</b> Curva DSC campione rosso velocità di riscaldamento 10°C/min. ....	41
<b>Figura 4.5:</b> Curva DSC campione rosso velocità di riscaldamento 15°C/min. ....	42
<b>Tabella 4.1:</b> prove campione rosso velocità 5°C/min con il peso iniziale e il peso finale del campione, dopo il <i>de-coating</i> , le temperature dei due picchi di scissione e combustione e i valori dell'entalpia per ogni prova. ....	42
<b>Tabella 4.2:</b> prove campione rosso velocità 10°C/min con il peso iniziale e il peso finale del campione, dopo il <i>de-coating</i> , le temperature dei due picchi di scissione e combustione e i valori dell'entalpia per ogni prova. ....	43
<b>Tabella 4.3:</b> prove campione rosso velocità 15°C/min con il peso iniziale e il peso finale del campione, dopo il <i>de-coating</i> , le temperature dei due picchi di scissione e combustione e i valori dell'entalpia per ogni prova. ....	43
<b>Figura 4.6:</b> Energia di attivazione della scissione del campione con il rivestimento rosso. ....	43
<b>Figura 4.7:</b> Energia di attivazione combustione del campione con il rivestimento rosso. ....	44
<b>Figura 4.8:</b> Micrografia campione rivestimento rosso con evidenziate gli spessori del rivestimento e dell'alluminio. ....	44
<b>Figura 4.9:</b> Fotografia del colore del campione prima e dopo il processo di <i>de-coating</i> con velocità di riscaldamento di 15°C/min e temperatura massima di 570°C in aria. ....	45
<b>Figura 4.10:</b> Curva DSC campione giallo velocità di riscaldamento 5°C/min. ....	46
<b>Figura 4.11:</b> Curva DSC campione giallo velocità di riscaldamento 10°C/min. ....	46
<b>Figura 4.12:</b> Curva DSC campione giallo velocità di riscaldamento 15°C/min. ....	47

<b>Tabella 4.4:</b> prove campione giallo velocità 5°C/min con il peso iniziale e il peso finale del campione, dopo il <i>de-coating</i> , le temperature dei due picchi di scissione e combustione e i valori dell'entalpia per ogni prova. ....	47
<b>Tabella 4.5:</b> prove campione giallo velocità 10°C/min con il peso iniziale e il peso finale del campione, dopo il <i>de-coating</i> , le temperature dei due picchi di scissione e combustione e i valori dell'entalpia per ogni prova. ....	48
<b>Tabella 4.6:</b> prove campione giallo velocità 15°C/min con il peso iniziale e il peso finale del campione, dopo il <i>de-coating</i> , le temperature dei due picchi di scissione e combustione e i valori dell'entalpia per ogni prova. ....	48
<b>Figura 4.13:</b> Energia di attivazione scissione del campione con rivestimento giallo.....	48
<b>Figura 4.14:</b> Energia di attivazione combustione del campione con rivestimento giallo.....	49
<b>Figura 4.15:</b> Micrografia campione rivestimento giallo con evidenziate gli spessori del rivestimento e dell'alluminio. ....	49
<b>Figura 4. 16:</b> Fotografia del colore del campione prima e dopo il processo di <i>de-coating</i> con velocità di riscaldamento di 15°C/min e temperatura massima di 570°C in aria. ....	50
<b>Figura 4.17:</b> Curva DSC campione verde chiaro velocità di riscaldamento 5°C/min.....	51
<b>Figura 4.18:</b> Curva DSC campione verde chiaro velocità di riscaldamento 10°C/min.....	51
<b>Figura 4.19:</b> Curva DSC campione verde chiaro velocità di riscaldamento 15°C/min.....	52
<b>Tabella 4.7:</b> prove campione verde chiaro velocità 5°C/min con il peso iniziale e il peso finale del campione, dopo il <i>de-coating</i> , le temperature dei due picchi di scissione e combustione e i valori dell'entalpia per ogni prova. ....	52
<b>Tabella 4.8:</b> prove campione verde chiaro velocità 10°C/min con il peso iniziale e il peso finale del campione, dopo il <i>de-coating</i> , le temperature dei due picchi di scissione e combustione e i valori dell'entalpia per ogni prova. ....	53
<b>Tabella 4.9:</b> prove campione verde chiaro velocità 15°C/min con il peso iniziale e il peso finale del campione, dopo il <i>de-coating</i> , le temperature dei due picchi di scissione e combustione e i valori dell'entalpia per ogni prova. ....	53
<b>Figura 4.20:</b> Energia di attivazione scissione del rivestimento verde chiaro. ....	53
<b>Figura 4.21:</b> Energia di attivazione combustione del rivestimento verde chiaro. ....	54
<b>Figura 4.22:</b> Micrografia campione rivestimento verde chiaro con evidenziato lo spessore del rivestimento.....	54
<b>Figura 4.23:</b> Micrografia campione rivestimento verde chiaro con evidenziato lo spessore dell'alluminio. ....	55
<b>Figura 4.24:</b> Fotografia del colore del campione prima e dopo il processo di <i>de-coating</i> con velocità di riscaldamento di 5°C/min e temperatura massima di 570°C in aria. ....	55
<b>Figura 4.25:</b> Curva DSC campione verde scuro velocità di riscaldamento 5°C/min.....	56
<b>Figura 4.26:</b> Curva DSC campione verde scuro velocità di riscaldamento 10°C/min.....	56
<b>Figura 4.27:</b> Curva DSC campione verde scuro velocità di riscaldamento 15°C/min.....	57
<b>Tabella 4.10:</b> prove campione verde scuro velocità 5°C/min con il peso iniziale e il peso finale del campione, dopo il <i>de-coating</i> , le temperature dei due picchi di scissione e combustione e i valori dell'entalpia per ogni prova. ....	57
<b>Tabella 4.11:</b> prove campione verde scuro velocità 10 °C/min con il peso iniziale e il peso finale del campione, dopo il <i>de-coating</i> , le temperature dei due picchi di scissione e combustione e i valori dell'entalpia per ogni prova. ....	58
<b>Tabella 4.12:</b> prove campione verde scuro velocità 15 °C/min con il peso iniziale e il peso finale del campione, dopo il <i>de-coating</i> , le temperature dei due picchi di scissione e combustione e i valori dell'entalpia per ogni prova. ....	58
<b>Figura 4.28:</b> Energia di attivazione scissione del campione con rivestimento verde scuro .....	58
<b>Figura 4.29:</b> Energia di attivazione combustione del campione con rivestimento verde scuro. ....	59
<b>Figura 4.30:</b> Micrografia campione rivestimento verde scuro con evidenziate gli spessori del rivestimento e dell'alluminio... ..	59
<b>Figura 4.31:</b> Fotografia del colore del campione prima e dopo il processo di <i>de-coating</i> con velocità di riscaldamento di 10°C/min e temperatura massima di 570°C in aria. ....	60
<b>Figura 4.32:</b> Comparazione delle temperature di scissione e combustione con velocità di riscaldamento di 5 °C/min.....	61
<b>Figura 4.33:</b> Comparazione delle temperature di scissione e combustione con velocità di riscaldamento di 10 °C/min.....	61
<b>Figura 4.32:</b> Comparazione delle temperature di scissione e combustione con velocità di riscaldamento di 15 °C/min.....	62
<b>Figura 4.35:</b> Comparazione tra la temperatura di scissione e combustione del campione con <i>rivestimento giallo</i> alle diverse velocità di riscaldamento. ....	62

<b>Figura 4.36:</b> Comparazione tra la temperatura di scissione e combustione del campione con <i>rivestimento rosso</i> alle diverse velocità di riscaldamento. ....	63
<b>Figura 4.37:</b> Comparazione tra la temperatura di scissione e combustione del campione con <i>rivestimento verde chiaro</i> alle diverse velocità di riscaldamento. ....	63
<b>Figura 4.38:</b> Comparazione tra la temperatura di scissione e combustione del campione con rivestimento verde scuro alle diverse velocità di riscaldamento. ....	63
<b>Figura 4.39:</b> Comparazione tra l'energia di attivazione della scissione e della combustione per ogni colore del rivestimento. ...	64
<b>Figura 4.40:</b> Comparazione dell'energia di scissione e di combustione per ogni colore del rivestimento.....	64



## **RINGRAZIAMENTI**

Vorrei ringraziare i miei genitori che mi hanno permesso di intraprendere il percorso universitario, che, nonostante tutte le difficoltà, non hanno mai smesso di credere in me e mi hanno sempre sostenuta.

Vorrei ringraziare Corrado per avermi aiutata in tutte le sfide che ho dovuto affrontare, per il rito portafortuna prima degli esami che ha sempre avuto l'effetto desiderato e per essermi stato vicino in ogni istante.

Vorrei ringraziare i genitori di Corrado, Milena e Giuliano, per avermi fatto sempre trovare affetto, un bel piatto di pasta caldo ed un caffè che sono le cose indispensabili per una persona immersa negli studi.

Vorrei ringraziare il prof. Giulio Timelli e il mio amico Stefano per avermi dato la possibilità di far parte di un bellissimo progetto e di un gruppo meraviglioso, e per tutta la pazienza con cui mi hanno seguita in questi mesi.