

Andrea Undri, Luca Rosi, Marco Frediani, Piero Frediani  
Dipartimento di Chimica "Ugo Schiff"  
Università di Firenze  
piero.frediani@unifi.it

## NUOVE POSSIBILITÀ

# PER LA VALORIZZAZIONE DI PNEUMATICI USATI: LA PIROLISI A MICROONDE

*Il riutilizzo di prodotti a fine ciclo come fonte di materie prime o di energia è un aspetto non indifferente della chimica verde ed una soluzione è rappresentata dalla pirolisi di pneumatici. Tale processo è stato studiato con un forno a microonde a potenza variabile utilizzando un apparato di tipo batch. I prodotti ottenuti possono essere impiegati come fonte di composti chimici o combustibili.*

L'uso di crescenti quantità di polimeri porta alla necessità di sviluppare tecnologie sempre più efficienti per la gestione di tali materiali al termine del loro impiego. Il loro smaltimento è un argomento oltremodo attuale sia per l'opinione pubblica sia per la ricerca scientifica. L'approccio a questo problema può seguire quattro vie, in ordine di importanza decrescente: riutilizzo, recupero o riciclo, produzione di altri prodotti chimici, conferimento in discarica. La loro destinazione in luoghi non conosciuti è vietata e deve essere assolutamente impedita. Il riutilizzo di polimeri a fine ciclo quali fonti di prodotti chimici o di energia è un aspetto non indifferente della chimica verde che dovrà essere percorso sempre più frequentemente negli anni futuri sia per problemi ambientali e di risorse disponibili sia economici. Tra tutti i materiali polimerici, i pneumatici sono sicuramente tra i rifiuti più eterogenei e difficoltosi da trattare. Il loro riutilizzo diretto, dopo la ricostruzione del battistrada, esalta e salvaguarda il contenuto di materiale e di energia del pneumatico; tuttavia questa operazione, per ragioni di sicurezza, può essere eseguita solo un numero limitato di volte e solo su pneumatici in buono stato. Per quanto riguarda il recupero del materiale, grazie a semplici trasformazioni fisiche (frantumazione o macinazione), i pneumatici sono utilizzabili in lavori di tipo ingegneristico come strade (asfalti, dove il granulato migliora la resistenza meccanica, riduce il rumore ed elimina il fenomeno dell'aquaplaning), arredo urbano

(cordoni di marciapiedi, spartitraffico, percorsi per biciclette, parcheggi per auto e aree giochi per bambini), sport (campi di calcio con erba sintetica, pavimenti di palestre e piste di atletica) ed infine come riempitivo per la produzione di nuovi pneumatici [1] (Fig. 1).

La combustione può portare al recupero dell'energia immagazzinata nei pneumatici, poiché questi hanno un elevato potere calorifico, simile al *petcoke* (carbone ottenuto da petrolio), ed una minore emissione di biossido di carbonio ( $\text{CO}_2$ ) per unità di energia prodotta, perché una parte di questa energia è fornita dall'idrogeno dei composti organici che

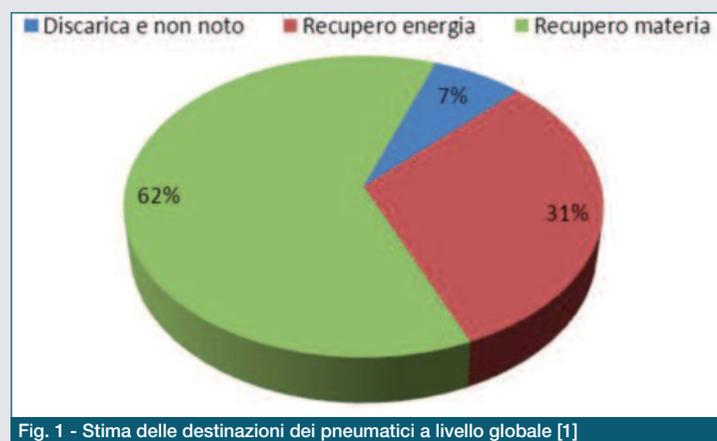


Fig. 1 - Stima delle destinazioni dei pneumatici a livello globale [1]

Tab. 1 - Confronto tra riscaldamento convenzionale e con microonde

Riscaldamento convenzionale		Riscaldamento a microonde	
Svantaggi	Tempi di reazione lunghi (ore)	Vantaggi	Tempi di reazione brevi (minuti)
	Difficile trasferimento del calore alla massa polimerica		Rapido trasferimento del calore alla massa polimerica
	Efficienza nel riscaldamento difficilmente ottenibile		Alta efficienza nel riscaldamento
	Gas prodotti contengono i fumi della combustione (riscaldamento diretto)		I gas prodotti non contengono altri composti
Vantaggi	Si può utilizzare qualsiasi combustibile	Svantaggi	Necessita di corrente elettrica
	Non necessita di additivi		Richiede un assorbente per le microonde

viene trasformato in acqua. La loro combustione non è comunque possibile con normali bruciatori, perché sono pessimi conduttori di calore, come la maggior parte dei materiali polimerici, e la combustione risulta essere lenta. Solo nei forni dei cementifici o delle centrali termoelettriche trovano un valido impiego come combustibile dove è richiesta elevata energia e lunghi tempi di combustione. Inoltre, secondo uno studio americano condotto su numerosi cementifici, l'impiego di pneumatici (in quantità pari al 20% in massa del combustibile impiegato) porta a una netta riduzione dell'emissione di gas inquinanti (NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> e diossine) [2]. Utilizzando questa soluzione i prodotti inorganici presenti nei pneumatici si ritrovano nel prodotto finale, alterando composizione e caratteristiche del cemento. Infine la presenza dei composti inorganici nel cemento può renderlo un rifiuto speciale quando dovrà essere smaltito.

Gli impieghi sopra riportati utilizzano solo una frazione dei pneumatici da smaltire annualmente e pertanto devono essere individuati nuovi processi. Le leggi italiana ed europea impediscono il conferimento in discarica dei pneumatici sia interi che frantumati. Il settore dello smaltimento di rifiuti polimerici, tra cui i pneumatici, richiede quindi lo sviluppo di tecnologie sempre più innovative. Questi processi dovranno valorizzare meglio il prodotto trattato, essere in grado di gestire l'intera produzione di rifiuti per convertirli in prodotti rinnovati, evitare il loro conferimento in discarica e prevenire l'inquinamento ambientale che il loro smaltimento può generare.

La pirolisi è un processo di decomposizione termica che permette la trasformazione di sostanze complesse (come i polimeri) in molecole più semplici che possono essere utilizzate per produrre energia o come fonte di materie prime. È una tecnologia già conosciuta, studiata prevalentemente in ambito scientifico, ma in alcuni casi utilizzata anche nel trattamento di rifiuti polimerici. Può essere una valida alternativa e integrazione ai metodi di gestione dei rifiuti sopra proposti in quanto il processo di pirolisi permette di ottenere un liquido, un gas e un solido [3] che possono essere utilizzati come combustibili o come fonte di prodotti chimici.

In quest'area di ricerca l'interesse verso le microonde, una forma di riscaldamento che può essere incredibilmente più efficiente di un riscaldamento tradizionale, è diventata rilevante negli ultimi anni per i numerosi vantaggi ed i pochi svantaggi, che possono essere facilmente superati [3] (Tab. 1). L'uso delle microonde richiede la presenza di un materiale capace di assorbirle per trasformare l'energia in calore. Tra i molti

materiali idonei si trovano: acqua, carbone, metalli o materiali che li contengono. Le materie plastiche sono generalmente trasparenti alla radiazione nel campo delle microonde e pertanto richiedono la presenza di un assorbente. L'acqua non può essere impiegata in un processo di pirolisi a causa della sua bassa temperatura di ebollizione e pertanto occorre mescolare il rifiuto polimerico con uno dei restanti materiali assorbenti sopra elencati per effettuare la pirolisi [4].

I pneumatici contengono fino al 30% in peso di carbone e una fitta rete di fili metallici al loro interno e quindi sono un materiale adatto ad essere riscaldato con le microonde. La pirolisi di pneumatici con riscaldamento a microonde è stata realizzata con un forno di tipo *batch* operante a 2,45 GHz con una potenza massima erogabile di 6 kW [5]. In particolare è stata posta attenzione all'influenza delle condizioni operative su rese e caratteristiche dei tre prodotti ottenuti e in particolare alla frazione liquida. Campioni di pneumatico (*Michelin* modello *Agilis 81 - 195/65 R16C*) tagliati in pezzi di 2x2 cm, sono stati inseriti dentro una beuta da 1.000 cm<sup>3</sup> posta all'interno del forno, collegata attraverso un giunto verticale a due scambiatori di calore raffreddati rispettivamente a 20 °C e a -10 °C. I prodotti condensabili sono stati raccolti a valle del sistema di raffreddamento e quelli incondensabili in un gasometro, mentre il residuo solido è stato raccolto nella beuta. I prodotti sono stati analizzati e caratterizzati al termine di ogni test. Gli esperimenti sono stati condotti in atmosfera d'azoto senza l'ausilio di un gas di trasporto.

In grafico si riportano le rese di tre esperimenti condotti a potenza crescente su quantità costanti di pneumatici (250 g). All'aumentare della potenza delle microonde diminuisce in modo rilevante il tempo necessario per condurre la pirolisi fino a un minimo di 14 minuti. Il processo è influenzato dalla potenza delle microonde per quanto riguarda sia le rese sia le caratteristiche chimiche e fisiche dei prodotti ottenuti (Fig. 2). Le rese più elevate in prodotti gassosi sono state ottenute utilizzando una potenza di 6 kW, che consente un rapido *cracking* della matrice polimerica con formazione di molecole semplici come H<sub>2</sub> e un miscela di idrocarburi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Con la diminuzione della potenza delle microonde il *cracking* è meno efficace e si forma una maggiore quantità di prodotti liquidi. Una progressiva riduzione della potenza, fino a 1,5 kW, richiede tempi nettamente più lunghi per completare la pirolisi. Il solido è costituito prin-

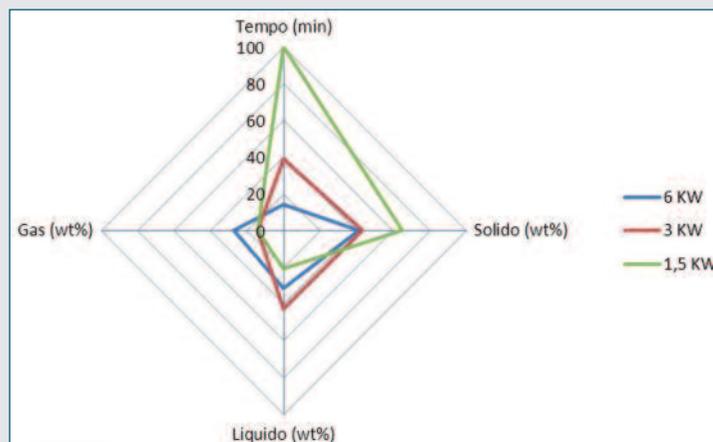


Fig. 2 - Pirolisi a microonde: durata e rese del processo

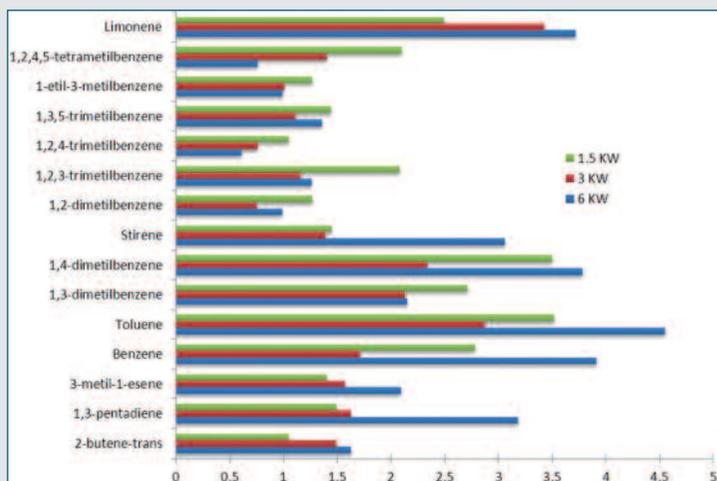


Fig. 3 - Pirolisi a microonde: composizione dei prodotti liquidi, via GC-MS al variare della potenza delle MW

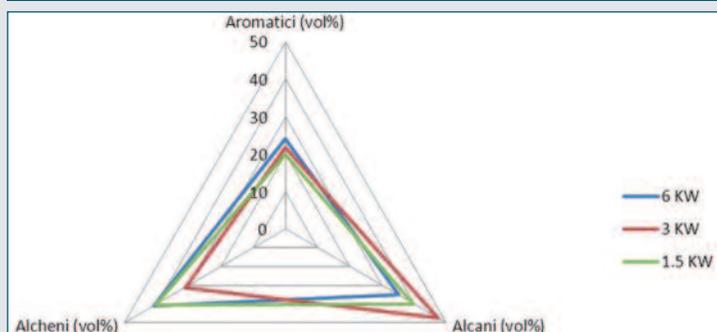


Fig. 4 - Pirolisi a microonde: composizione dei prodotti liquidi, via NMR, al variare della potenza delle MW

principalmente da carbonio (86÷90%), idrogeno (<1% per pirolisi complete e fino al 3% per quelle non complete), zolfo (1÷2%, sotto forma di solfuri di Zn e ferro) e altri metalli (principalmente Fe). Possiede un elevato potere calorifico, di circa 40÷45 MJ/kg, superiore a quello dei pneumatici e del *petcoke*. Il prodotto liquido contiene carbonio (~87%), idrogeno (~11%), azoto (~0,4%) e zolfo (~0,9%), ma nessun idrocarburo ossigenato e quindi neppure diossine.

Con la diminuzione della potenza delle microonde si modificano principalmente le proprietà fisiche dei prodotti liquidi; si passa da un liquido marrone-nero ad uno giallo pallido, con una netta diminuzione della densità (da 0,900 a 0,816 g/cm<sup>3</sup>), della viscosità (da 2,58 a 0,816 cPs) e un aumento della frazione distillabile a temperature inferiori a 210 °C (rispettivamente del 13,25, 29,18 e 74,61% con potenze di 6, 3 e 1,5 kW). I liquidi possiedono un elevato potere calorifico, analogo a quello delle benzine commerciali. La frazione è costituita da oltre 300 sostanze e un'identificazione completa delle stesse è stata effettuata median-

te GC-MS, ma già le 15 sostanze più abbondanti rappresentano fino ad un terzo delle sostanze totali (Fig. 3).

La maggior parte di queste sostanze sono alchil aromatici a singolo anello e la loro abbondanza è strettamente connessa con la potenza delle microonde utilizzata. Due sono le tendenze identificabili:

- 1) impiegando una bassa potenza delle microonde è possibile mantenere la matrice polimerica fusa dentro il forno e favorirne una pirolisi lenta a composti a peso molecolare più basso;
- 2) utilizzando un'elevata potenza delle microonde si realizza un cracking più rapido con formazione di una quantità più elevata di idrocarburi aromatici a basso peso molecolare. Al contempo un'elevata potenza delle microonde porta alla raccolta di significative quantità di alcheni, in quanto si ha un maggior flusso dei gas e le sostanze più volatili sono trascinate fuori dal reattore. La formazione di limonene, sempre presente nei prodotti liquidi, trova origine nel riarrangiamento radicalico del poliisoprene durante la pirolisi.

Le quantità dei diversi tipi d'idrocarburi (aromatici, olefine e paraffine) è stata anche valutata via <sup>1</sup>H-NMR sfruttando le relazioni proposte da Myers *et al.* [6] (Fig. 3). Come si evince dal grafico (Fig. 4) la *moiety* predominante è quella alifatica diversamente da quanto possono far supporre le quindici sostanze prevalenti identificate mediante l'analisi gas cromatografica.

In conclusione la pirolisi a microonde permette un efficiente trasferimento di calore e risulta una metodologia complementare per lo smaltimento di un rifiuto difficile da trattare come uno pneumatico. La conversione di pneumatici in carburanti o prodotti chimici di interesse industriale rappresenta un'alternativa estremamente attraente, soprattutto perché è possibile riutilizzare i tre prodotti formati e previene l'accumulo di sottoprodotti da smaltire in una discarica o che vengono dispersi nell'ambiente.

## Bibliografia

- [1] In Federazione Italiana Imprese e Servizi, Unione Nazionale Imprese Recupero - L'Italia del Riciclo, Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, Rimini, 2011.
- [2] M. Schneider *et al.*, *Cement and Concrete Research* 2011, **41**, 642.
- [3] A. Undri *et al.*, in *Microwave Heating*, U. Chandra (Ed.), InTech, Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia, 2011, p. 219.
- [4] J.P. Tierney, P. Lidstrom, *Microwave Assisted Organic Synthesis*, 1<sup>a</sup> Ed., Blackwell Publishing Ltd., 2005.
- [5] a) P. Frediani *et al.*, WO2012110990, 2012; b) P. Frediani *et al.*, WO2012110991, 2012.
- [6] M.E. Myers *et al.*, *Anal. Chem.*, 1975, **47**, 2010.

# ABSTRACT

## Used Tires Valorisation: Microwave Pyrolysis

A green chemistry approach to deal with waste tires is their pyrolysis to produce new raw materials or energy avoiding any hazard for environment. Microwave (MW) pyrolysis of tires was run obtaining a solid, a liquid and a gas having high calorific values. The three products were a carbon containing powder, a low viscosity oil (<2.9 cP) and a mixture of light hydrocarbons and hydrogen.