

Le tecniche di misura della permeabilità

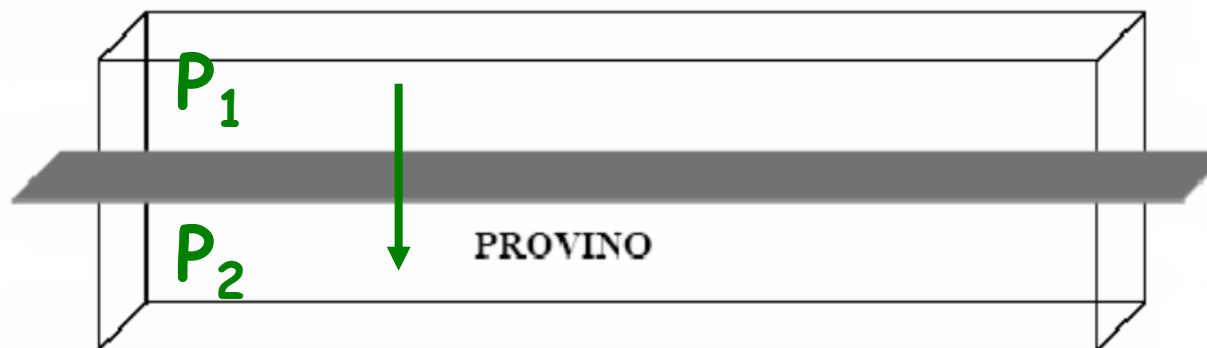
Indice della lezione

- La permeabilità al vapore acqueo
 - Metodo delle tazze
 - Metodo dinamico
- La permeabilità ai gas puri (O_2 , CO_2 , N_2)
 - Metodo delle pressioni assolute
 - Metodo isostatico
 - Metodo quasi isostatico
- Misure di permeabilità di contenitori finiti

Misura del flusso di gas

$$\frac{Q}{t} = \frac{kPA(p_1 - p_2)}{l}$$

$P_1 > P_2$

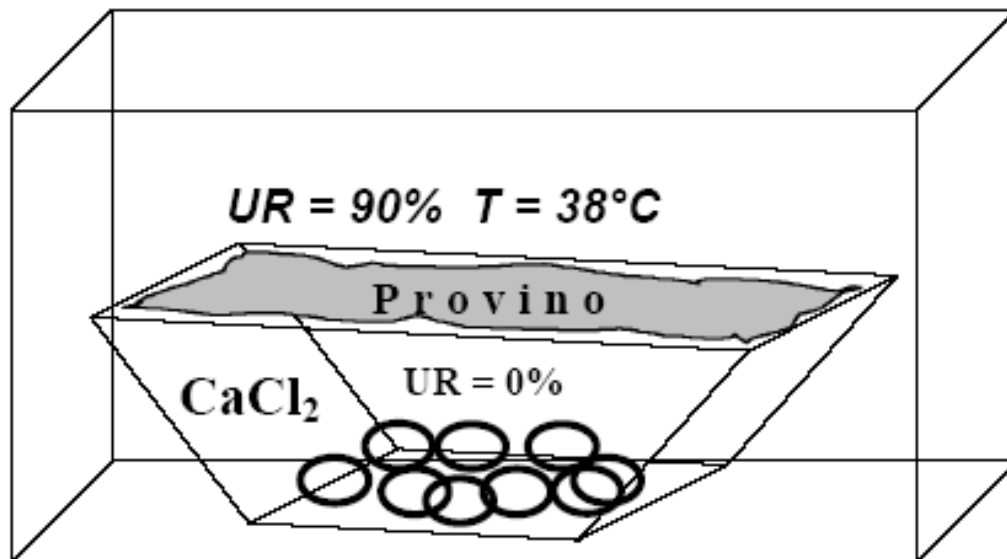


Le tecniche di misura della permeabilità al vapore acquoso

- Metodo delle tazze
- Metodo dinamico

Metodo delle tazze

ASTM D1653; ISO 7783-2

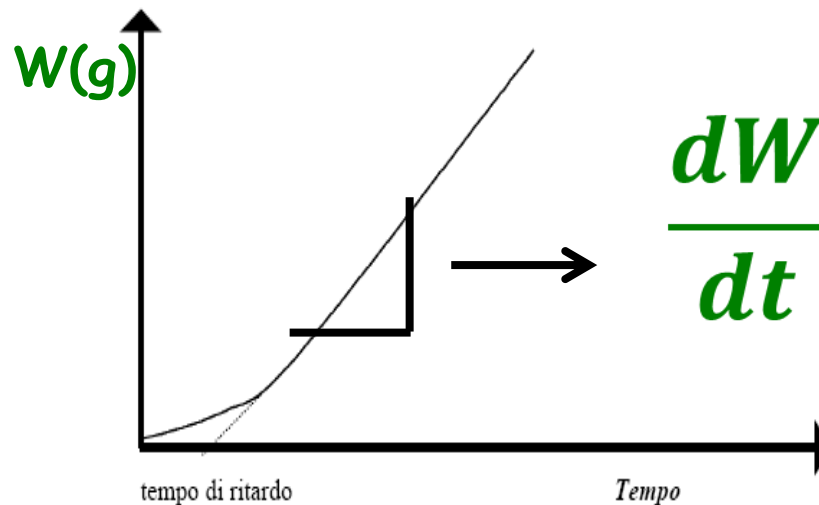


Metodo delle tazze

L'imboccatura di un contenitore di metallo leggero (tazza), riempito con un essiccante (CaCl_2), viene chiusa ermeticamente con un provino circolare del materiale di cui si vuole misurare la KP e di cui si conosce la superficie e lo spessore. Il contenitore viene posto in un termostato a temperatura ed umidità relativa costante e periodicamente pesato per determinare la velocità di trasmissione del vapore acqueo.

Step per ricavare il valore di kP :

- 1) Calcolare il coefficiente angolare del tratto lineare della funzione Peso (W) vs tempo (vedi grafico)



- 2) Calcolare la costante di permeabilità dividendo per l'area di scambio, per il delta di pressione e moltiplicando per lo spessore:

$$kP = \frac{dW}{dt} \cdot \frac{x}{A\Delta P}$$

- **Vantaggi**
 - accuratezza
- **Svantaggi**
 - Metodo di misura lento

Metodo dinamico

Nella semicella inferiore è contenuta dell'acqua distillata ed in quella superiore è alloggiato un elemento sensibile all'umidità relativa ed un sistema di circolazione di aria secca per portare, periodicamente ad un valore prefissato di umidità il comparto superiore.

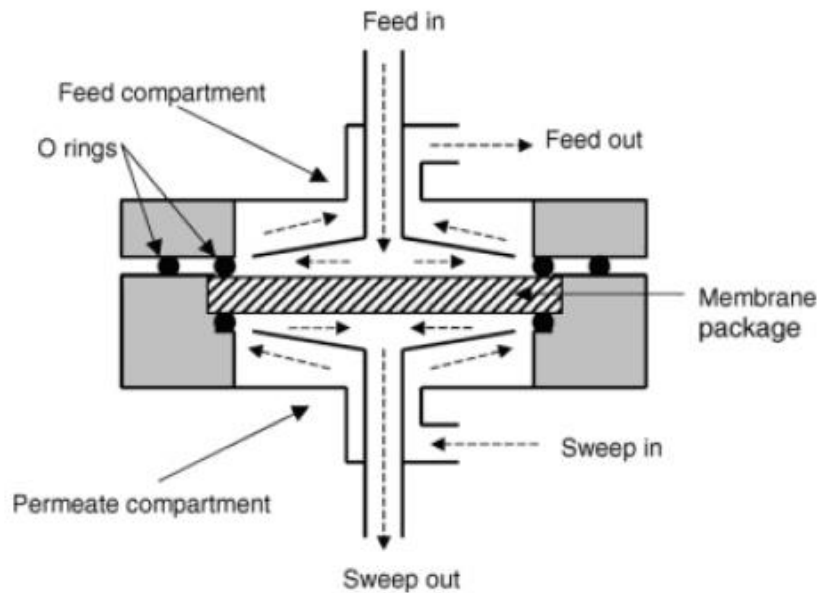
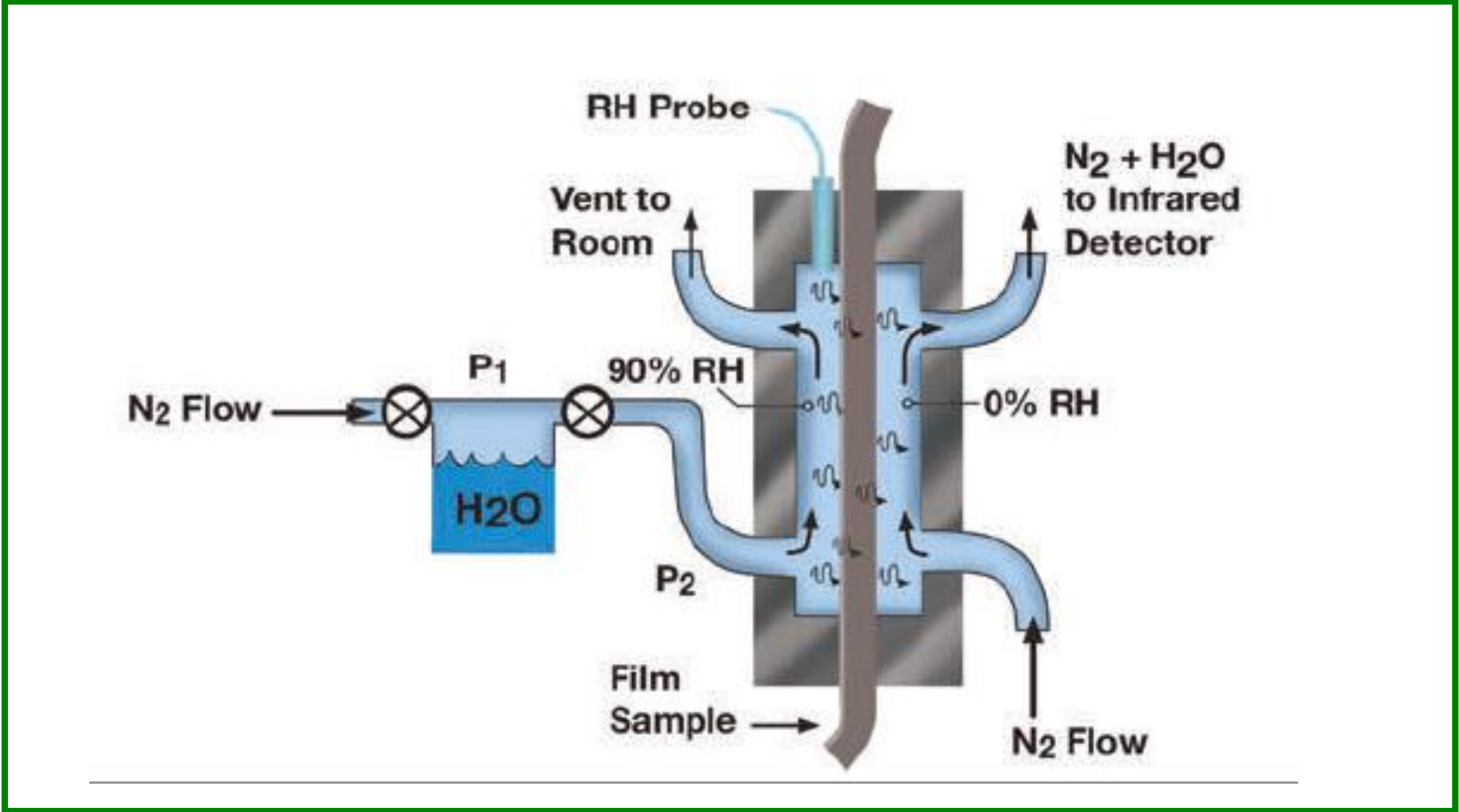
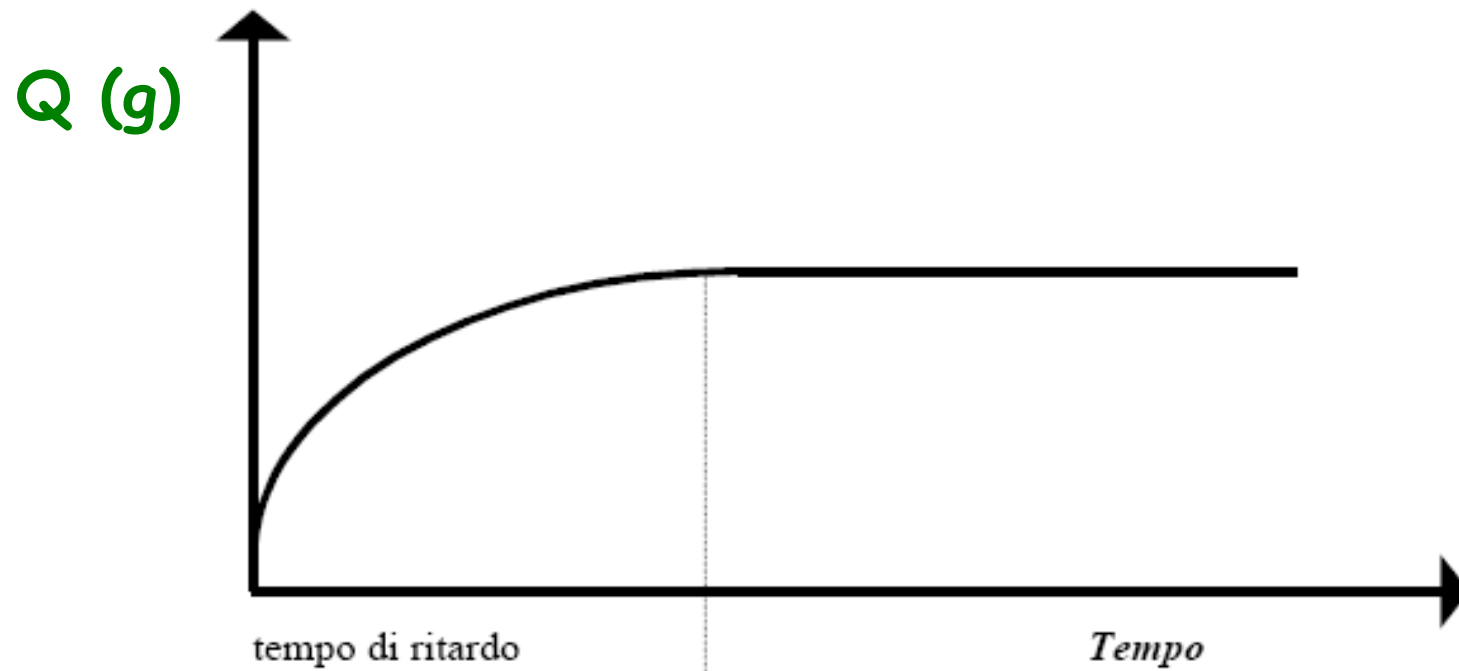


Figura 4.4 - Dettaglio della cella di misura (a sinistra) e del permeabilmetro TotalPerm della Extrasolution per le misure di permeabilità a O_2 , CO_2 e vapor acqueo





Step per ricavare il valore di kP :

2) Lo strumento misura la quantità di acqua (g). Per ricavare la velocità di variazione della contrazione nel tempo:

$$\frac{dQ}{dt} = Q \cdot f \cdot$$

Dove f è il flusso (v/t) del gas nella cella test

Generalmente lo strumento elabora il dato e restituisce il risultato in variazione di peso nel tempo

3) Calcolare la costante di permeabilità dividendo per l'area di scambio, per il delta di pressione e moltiplicando per lo spessore:

$$kP = \frac{dQ}{dt} \cdot \frac{x}{A\Delta P}$$

Le tecniche di misura della permeabilità ai gas

- Metodo delle pressioni assolute
- Metodo isostatico
- Metodo quasi isostatico

Metodo delle pressioni assolute

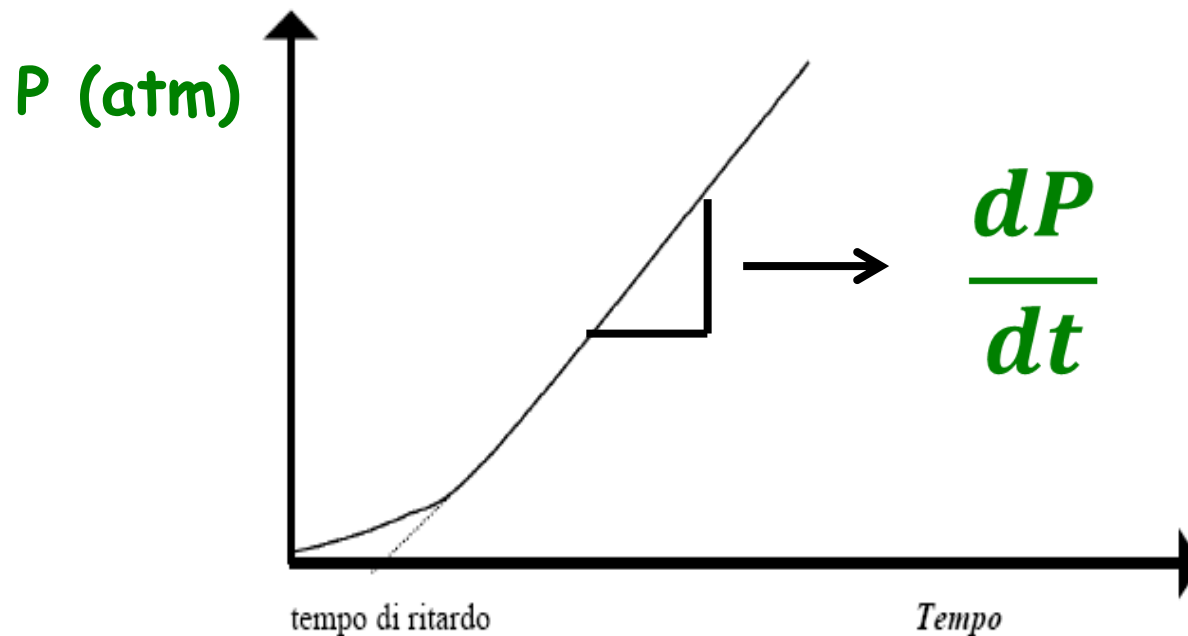
Tra le due semicelle si stabilisce una differenza di pressione assoluta;

una cella è saturata del gas considerato, l'altra si pone in depressione;

quest'ultima semicella è collegata ad un sistema manometrico che consente di misurare le variazioni di pressione e così ricavare la concentrazione del gas permeato.

Step per ricavare il valore di kP :

1) Calcolare il coefficiente angolare del tratto lineare della funzione Pressione vs tempo (vedi grafico)



Step per ricavare il valore di kP :

2) In base alla legge dei gas perfetti ($PV=nRT$), esprimere il flusso in termini di moli di ossigeno che permeano nell'unità di tempo:

$$n = \frac{PV}{RT}$$

Dove V è il volume della cella in cui il gas è contenuto (cella in depressione), R è la costante dei gas perfetti e T è la temperatura a cui si esegue il test. Da cui

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dP}{dt} \cdot \frac{V}{RT}$$

3) Calcolare la costante di permeabilità dividendo per l'area di scambio, per il delta di pressione e moltiplicando per lo spessore:

$$kP = \frac{dn}{dt} \cdot \frac{x}{A\Delta P}$$

Step per ricavare il valore di kP:

3) Unità di misura: il gas è espresso in moli. In condizioni standard 1 mole di gas occupa 22393 cc, da cui si può ricavare anche la kP con la quantità di gas espressa in cc

- **Vantaggi**

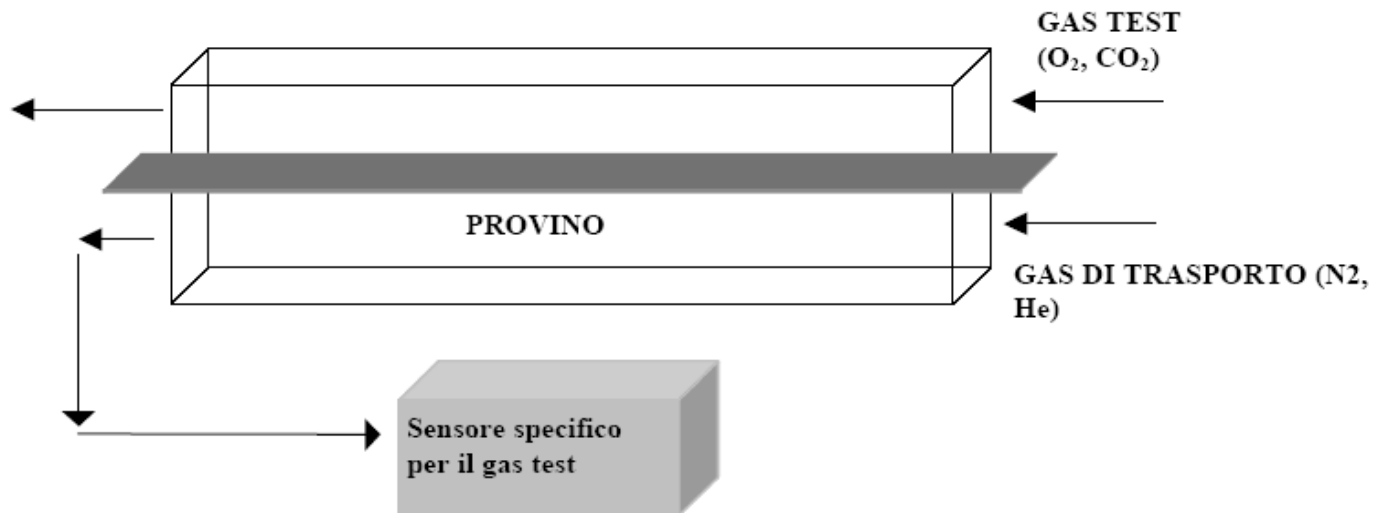
- facilmente implementabile in un laboratorio

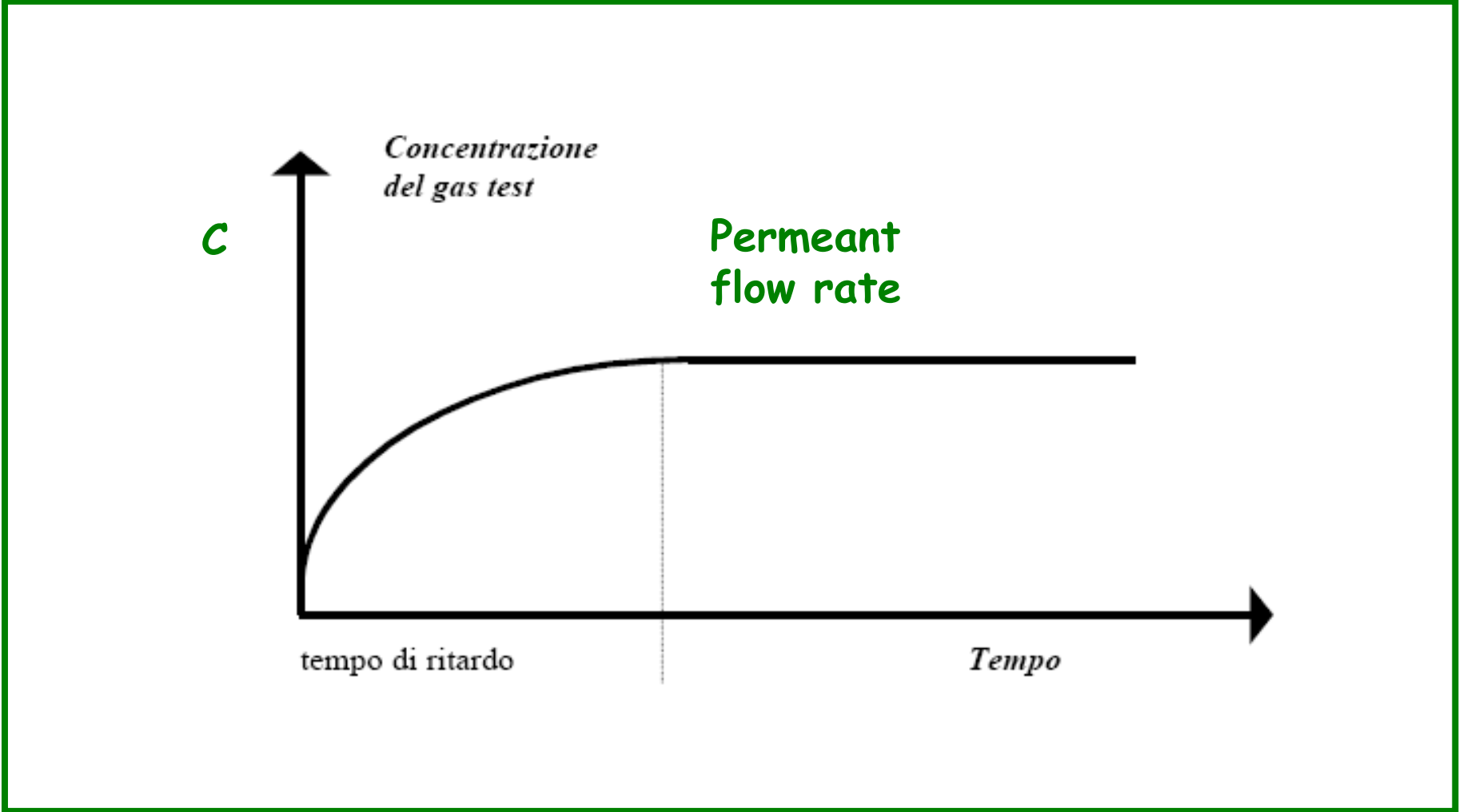
- **Svantaggi**

- poco attendibile (il delta P influenza la solubilità e può modificare il provino meccanicamente)

Metodo isostatico

In entrambe le semicelle viene fatto circolare del gas alla medesima pressione assoluta. Nella semicella superiore circola il gas di cui si intende misurare la permeabilità (gas test), in quella inferiore un gas poco permeante (Azoto); La semicella inferiore è collegata ad un sistema di rivelazione selettivo che registra nel tempo la concentrazione.





Step per ricavare il valore di kP :

2) Lo strumento misura la concentrazione. Per ricavare la velocità di variazione della concentrazione nel tempo:

$$\frac{dC}{dt} = C \cdot f \cdot$$

Dove f è il flusso (v/t) del gas nella cella test

Generalmente lo strumento elabora il dato e restituisce il risultato in variazione di volume/moli/pressione nel tempo

3) Calcolare la costante di permeabilità dividendo per l'area di scambio, per il delta di pressione e moltiplicando per lo spessore:

$$kP = \frac{dC}{dt} \cdot \frac{x}{A\Delta P}$$

- **Vantaggi:**

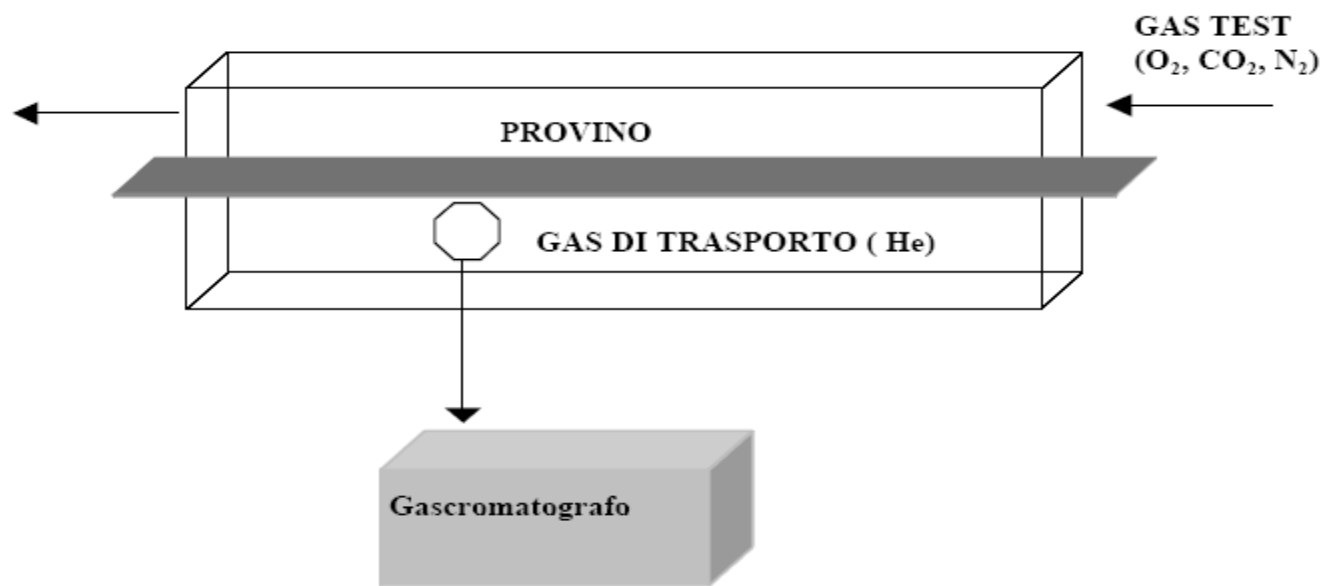
- accuratezza
- sensibilità

- **Svantaggi:**

- misura la permeabilità di un gas per volta

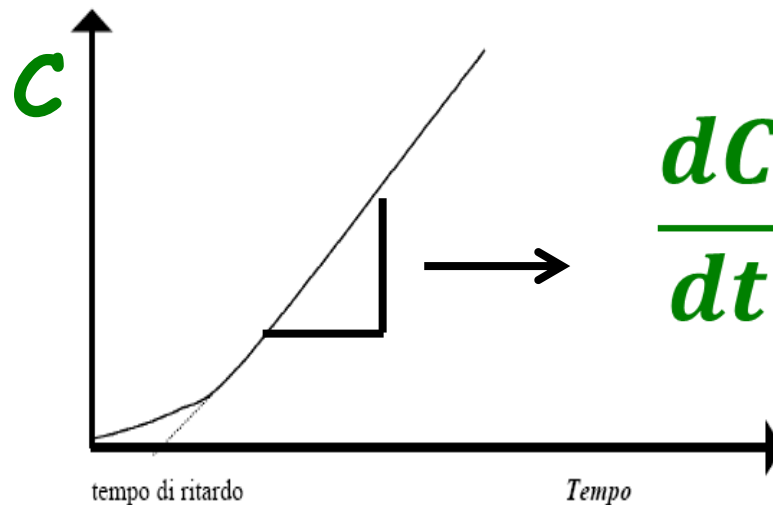
Metodo quasi-isostatico

La semicella inferiore è chiusa, satura con elio o azoto; periodicamente viene fatto un piccolo prelievo del gas ed analizzato gas-cromatograficamente per determinare l'incremento della concentrazione del gas test nella semicella inferiore.



Step per ricavare il valore di kP :

- 1) Calcolare il coefficiente angolare del tratto lineare della funzione concentrazione vs tempo (vedi grafico)



- 2) Calcolare la costante di permeabilità moltiplicando per il volume della cella (per ottenere la quantità di gas) dividendo per l'area di scambio, per il delta di pressione e moltiplicando per lo spessore:

$$kP = \frac{dC \cdot V}{dt} \cdot \frac{x}{A\Delta P}$$

- **Vantaggi:**

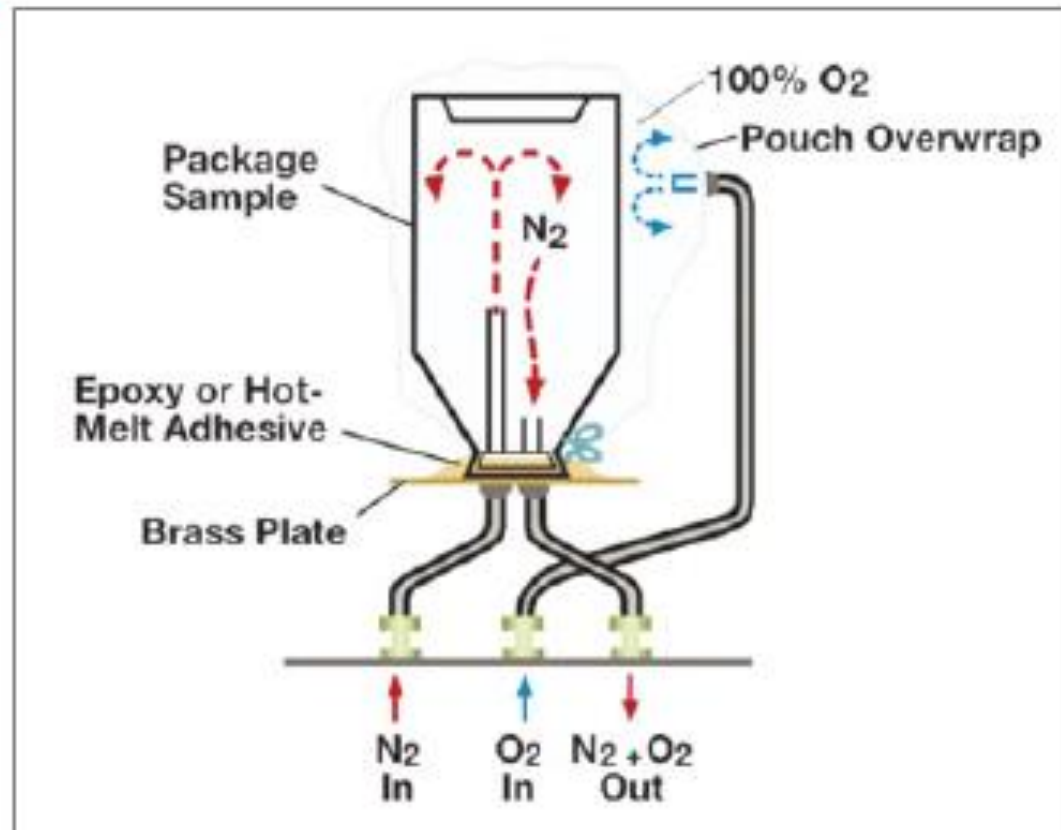
- misura la permeabilità di più gas per volta

- **Svantaggi:**

- bassa sensibilità

- Misure di Permeabilità in contenitori finiti:

FIGURA 3a: Schema di un'analisi della velocità di trasmissione dell'ossigeno su un imballaggio completo



• Misure di permeabilità di contenitori finiti:

- seguire le variazioni nel tempo delle concentrazioni di gas contenuti nello spazio di testa della confezione

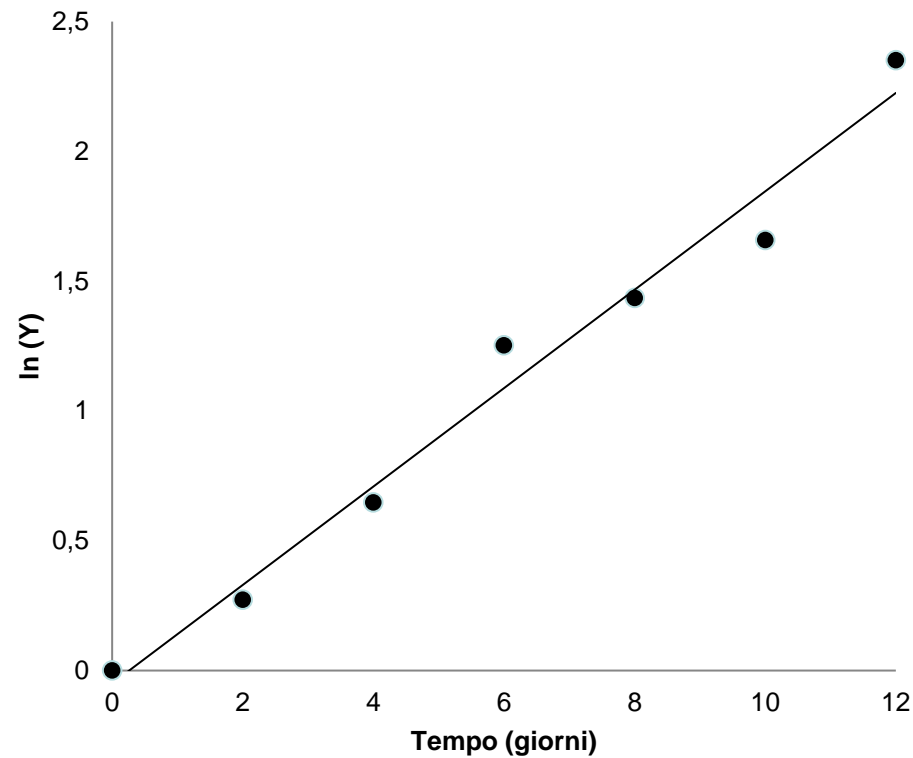
$$\frac{dn}{dt} = \frac{kP \cdot A \cdot (p_{out} - p_{in})}{l}$$

$$PV = nRT$$

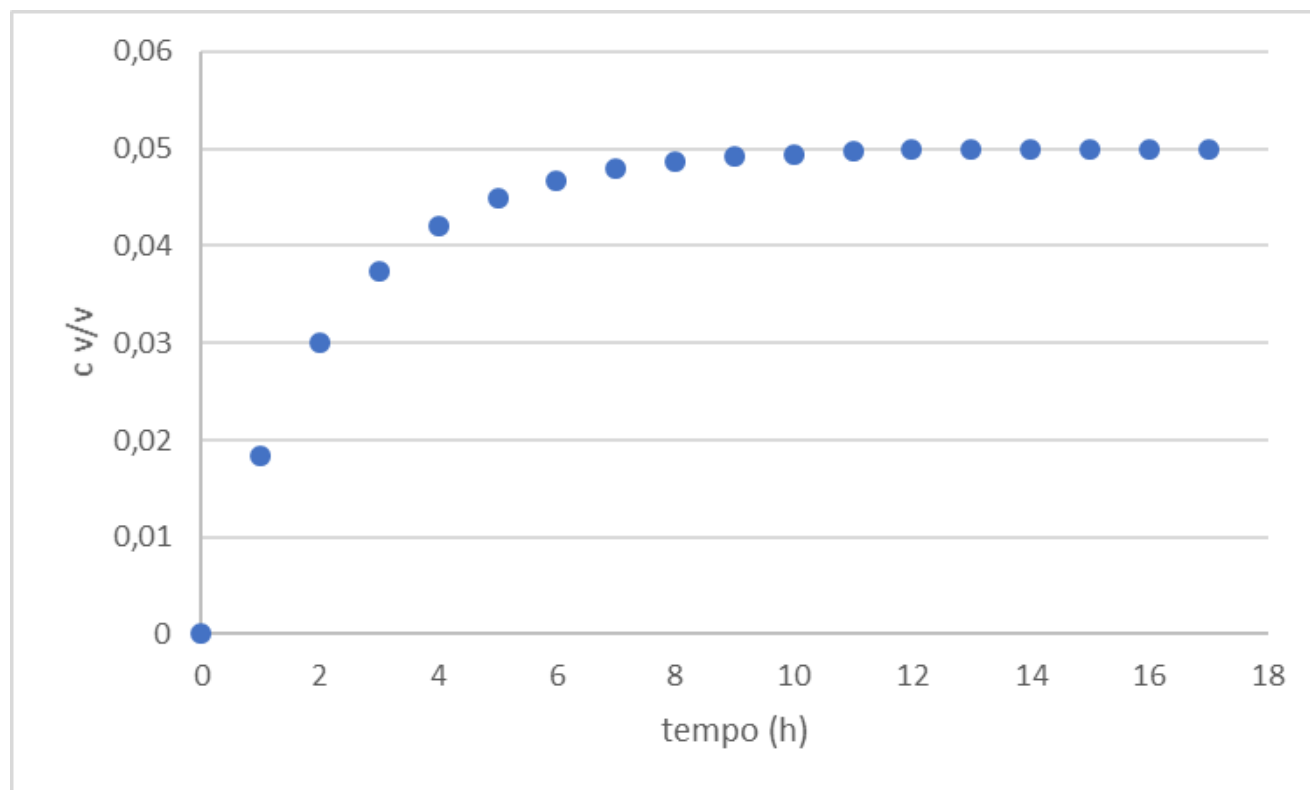
$$\frac{dp}{dt} = \frac{RT}{V} \left[\frac{kP \cdot A \cdot (p_{out} - p_{in})}{l} \right]$$

INTEGRANDO..

$$\ln \left(\frac{p_{out} - p_{in,0}}{p_{out} - p_{in,t}} \right) = \frac{RT}{V} \left[\frac{kP \cdot A}{l} \right] \cdot t$$



- Ex. Determinare la costante di permeabilità all'ossigeno di un film sottoposto ad un **test isostatico** a 25°C . Il **flusso** del gas di trasporto è di $0,015 \text{ ccmin}^{-1}$, il provino di film ha un **diametro** di 5cm ed uno **spessore** di 20 mm. Di seguito i risultati del test.



Ex. Determinare la costante di permeabilità all'ossigeno di un film sottoposto ad un test isostatico a 25°C. Il flusso del gas di trasporto è di 0,015 ccmin⁻¹, il provino di film ha un diametro di 5cm ed uno spessore di 20 mm. Di seguito i risultati del test.

- $kP = \frac{dc}{dt} \cdot \frac{x}{A\Delta P}$

- $\frac{dC}{dt} = C \cdot f$

- $\frac{dC}{dt} = 0,05 \cdot 0,015 = 0,00075 \text{ cc min}^{-1}$

$$x = 20\text{mm}; A = \pi r^2 \quad A = 3,14 \cdot 2,5^2 = 19,625 \text{ cm}^2; \Delta P = 1 \text{ bar}$$

$$kP = 0,00075 \cdot \frac{20}{19,625 \cdot 1} = 395,5 \frac{\text{cc mm}}{\text{min cm}^2 \text{ bar}}$$

Convertire in SI

- Conoscenze preliminari utili:
 - Flusso, concentrazione, legge dei gas perfetti, bilanci di materia in sistemi chiusi e aperti
- Conoscenze acquisite:
 - Tecniche di misura della permeabilità
 - Quali sono i principi generali della tecnica di misura?
 - Quante tecniche esistono?
 - Che differenza c'è tra un metodo dinamico e un metodo statico?
 - Come si ricava la kP noti i dati sperimentali (per ogni tecnica studiata)?

- Materiale didattico:
- Libro di testo: Piergiovanni & Limbo capitolo 4.