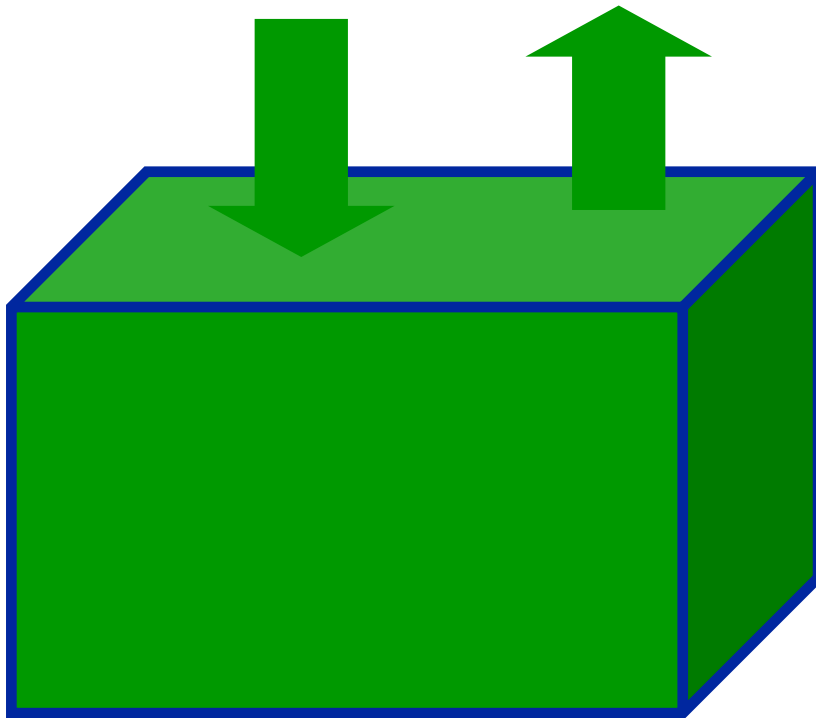


Le proprietà di permeabilità

I fenomeni di trasporto di materia

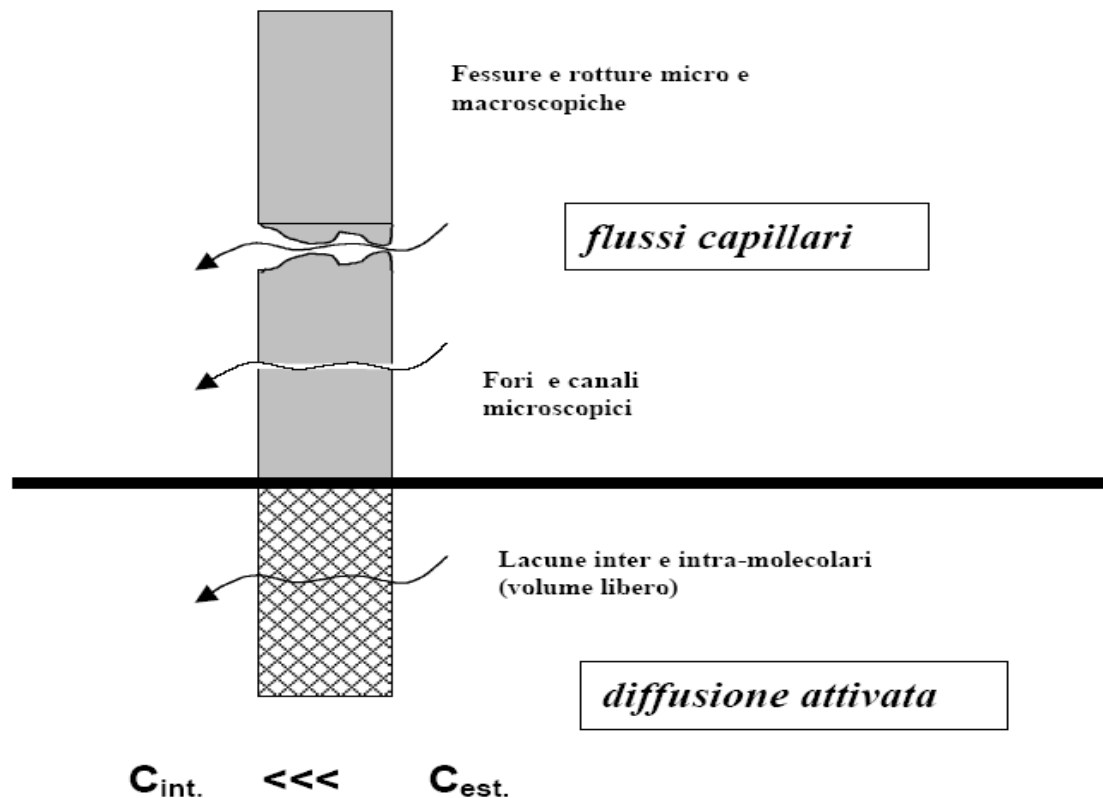
$\pm$ GEN

O_2 , CO_2 , N_2 , H_2O



Il trasporto di materia

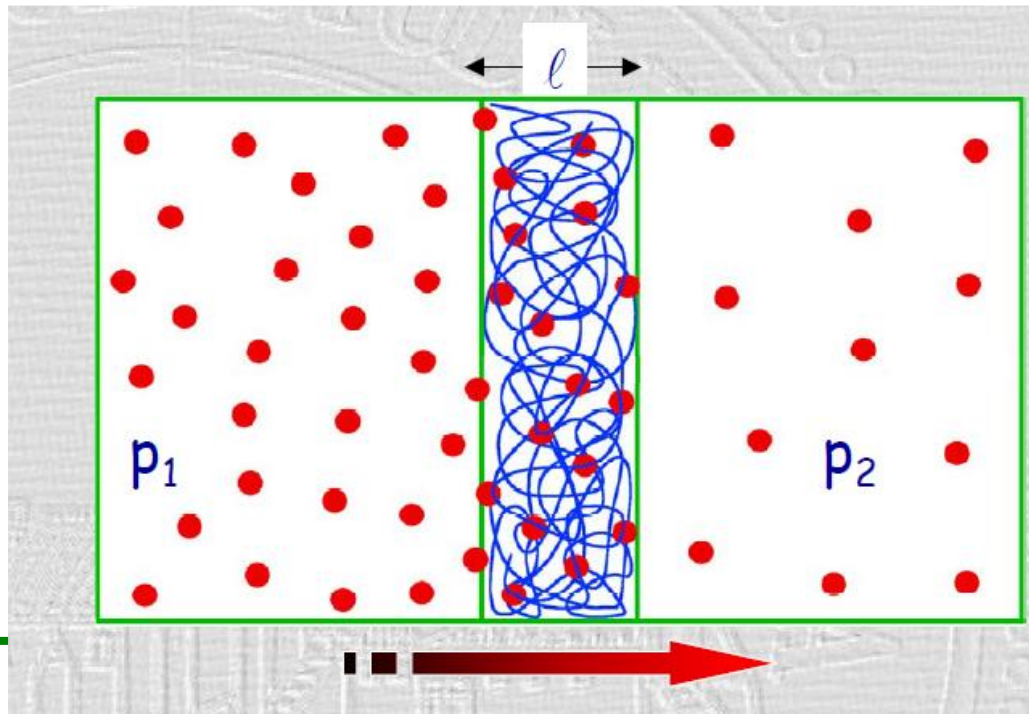
- Fessure e/o rotture micro e macroscopiche
 - ✓ Difetti accidentali, di forma e dimensioni variabili.
- Fori e canali micro o macroscopici
 - ✓ Dimensioni variabili; forma di un minuscolo canale. Sono la conseguenza di perforazioni o errori di saldatura
- Lacune intermolecolari
 - ✓ Spazi tra una molecola e l'altra, invisibili e di dimensioni non costanti perché soggette ai moti molecolari
- Lacune intramolecolari
 - ✓ Spazi intramolecolari, di dimensioni variabili in funzione della natura del materiale e dei moti termici



Il passaggio di aeriformi attraverso lo spessore di un materiale polimerico. La concentrazione a destra (C_{est}) è maggiore che a sinistra (C_{int}).

Il termine permeabilità si riferisce esclusivamente al flusso diffusivo degli aeriformi attraverso gli spazi vuoti dei materiali polimerici

Il meccanismo di permeazione è definito anche "diffusione attivata", avviene sotto l'effetto di una forza motrice determinata dalla differenza di concentrazione, di pressione totale o di temperatura tra le due facce del materiale!



Il meccanismo di Permeazione

➤ Fasi del processo:

✓ Adsorbimento/dissoluzione

• Costante di solubilità

S ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3} \text{bar}^{-1}$)

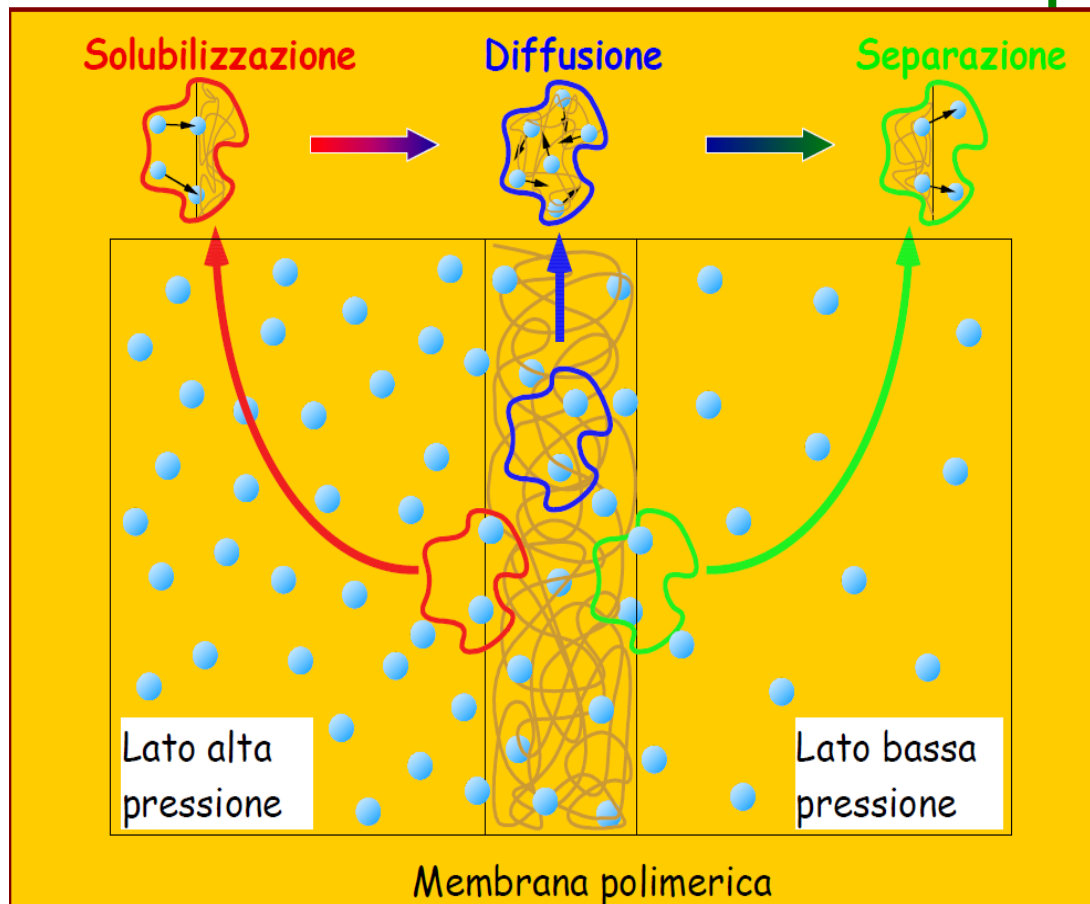
✓ Diffusione

• Coefficiente di diffusione

D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

✓ Desorbimento/evaporazione

• Processo inverso al primo



➤ Flusso (N): Numero di particelle che passa per una data sezione nell'unità di tempo ($\text{Cm}^3 \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)

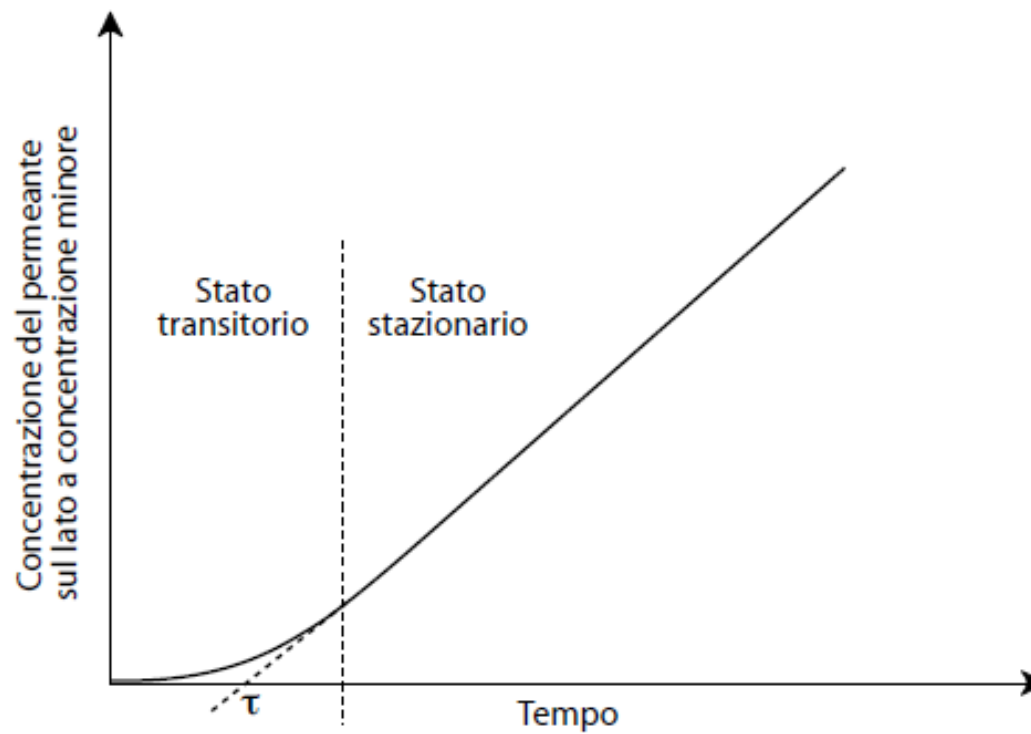


Figura 4.3 Evoluzione nel tempo della concentrazione del permeante (τ = tempo di ritardo).

- La diffusione di un permeante attraverso un film può essere descritta dalla Legge di Fick

$$J = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}$$

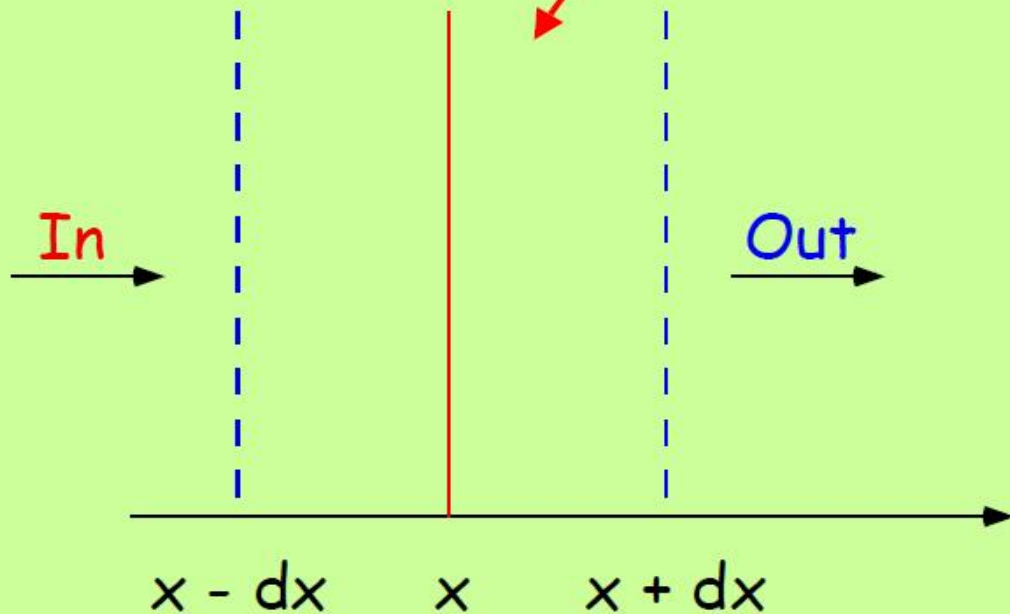
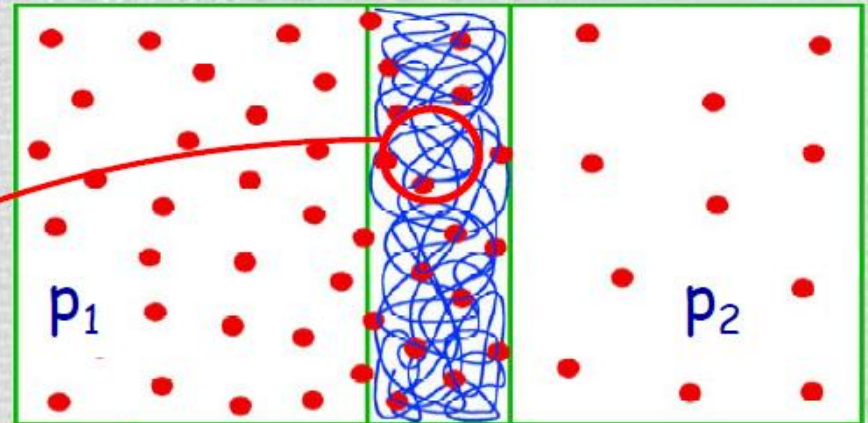
J = flusso ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)

D = coefficiente di diffusione ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)

c = concentrazione del permeante nel mezzo permeato ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$)

x = lunghezza nella direzione del flusso (cm)

Bilancio di materia del
diffondente all'interno del
polimero



Bilancio di materia del diffondente all'interno del polimero

$$J_x A - J_{x+dx} A = \frac{d(cA\Delta x)}{dt}$$

$C A \Delta x$ = quantità di permeante nello spessore Δx al tempo t

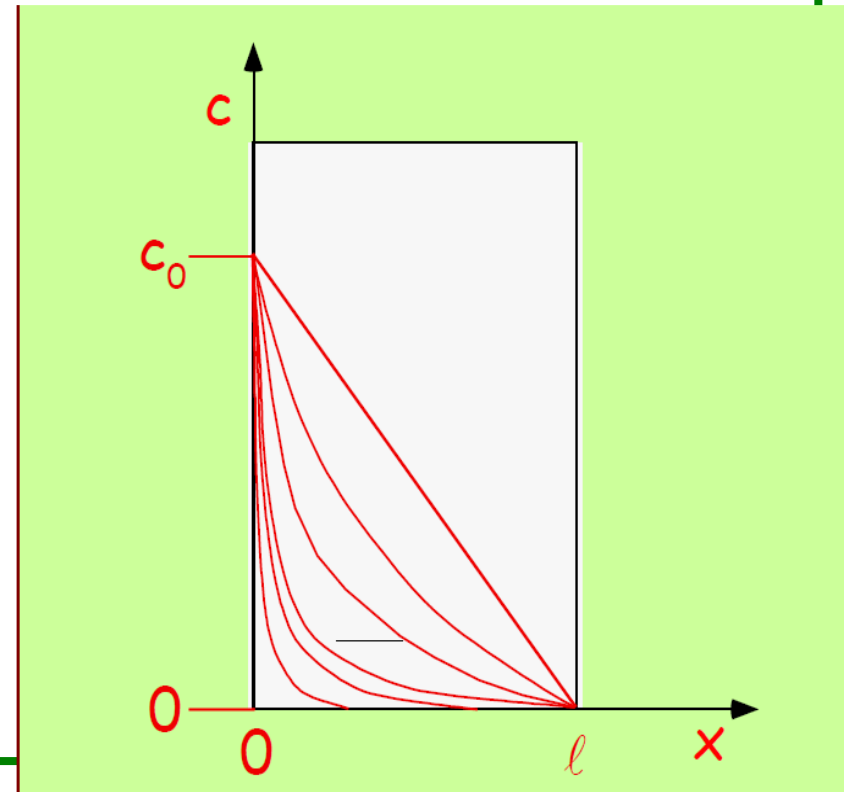
$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{J_x - J_{x+dx}}{A\Delta x} = -\frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t}$$

Bilancio di materia del diffondente all'interno del polimero

Sostituendo a J la relazione della legge di Fick

$$-D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t}$$

2° legge di Fick



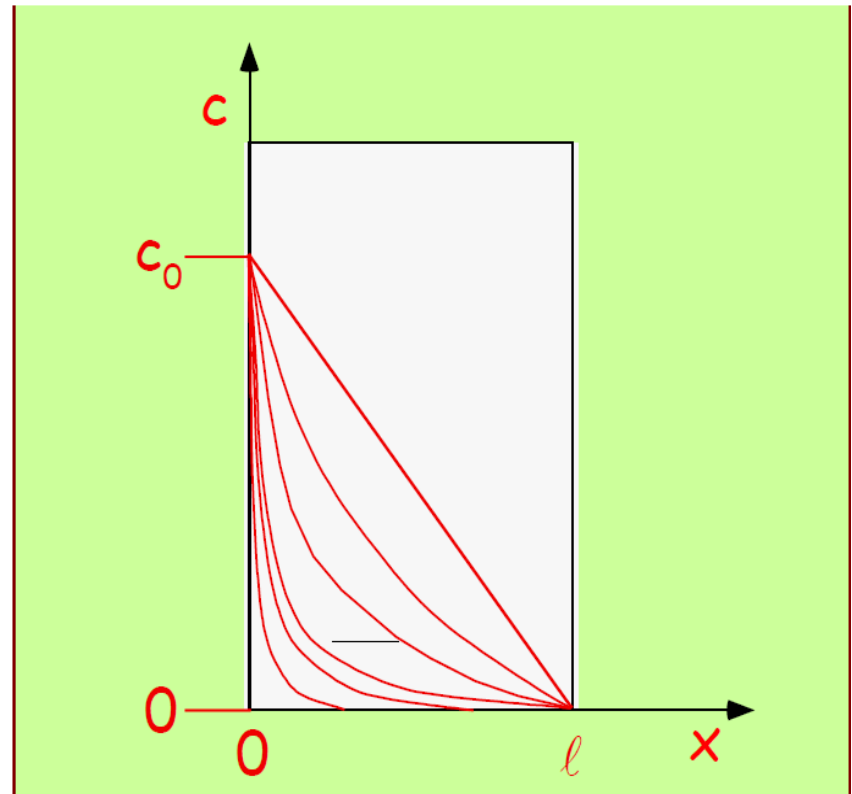
In condizioni stazionarie il flusso è costante

$$D \frac{\partial c^2}{\partial x^2} = 0$$

Per $x=0$, $C=C_0$

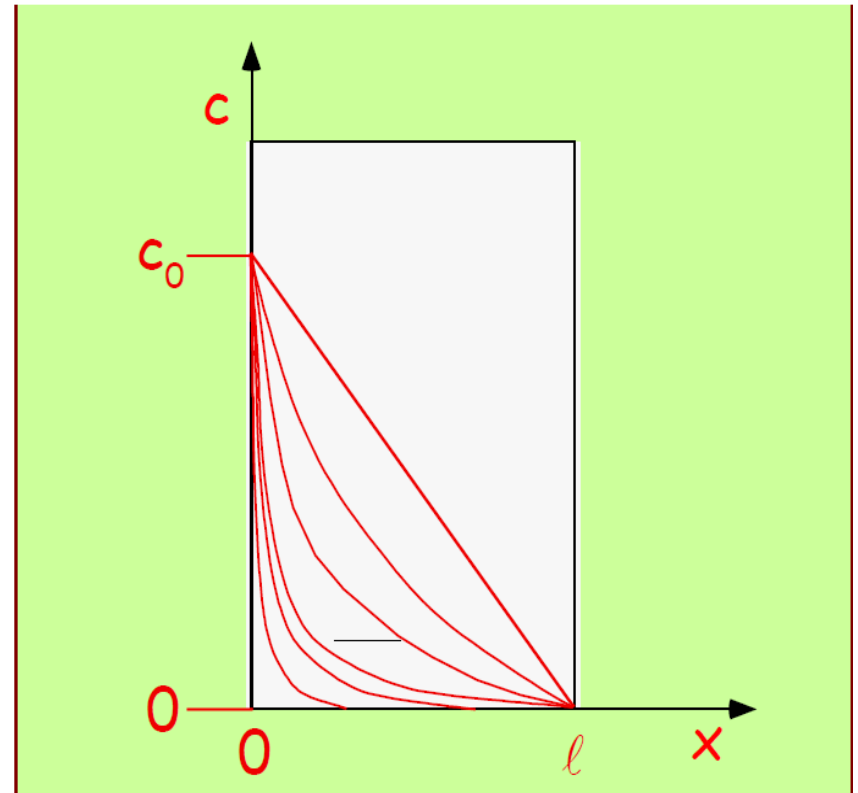
Per $x=L$, $C=C_L$

Dove L è lo spessore del film



La soluzione dell'equazione differenziale è:

$$C = C_0 - \left(\frac{C_0 - C_L}{L} \right) x$$



- Quantità di gas che permea attraverso il film polimerico.
- In accordo alla legge di Fick

$$JA = -DA \frac{dc}{dx}$$

In condizioni stazionarie

$$\frac{dc}{dx} = \frac{C_L - C_0}{L}$$

Velocità di diffusione → $\frac{Q}{t} = -DA \frac{C_0 - C_L}{L}$

$$Q = \frac{A \times t \times D \times (c_0 - c_L)}{L}$$

Q = quantità di gas che attraversa il materiale

A = superficie

t = tempo

$c_0 - c_L$ = differenza di concentrazione

D = coefficiente di diffusione

L = spessore

➤ Legge di Henry descrive il comportamento ideale di assorbimento

$$C = S \times P$$

C = concentrazione del permeante (mol cm^{-3})

S = solubilità ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3} \text{ bar}^{-1}$)

P = pressione parziale dell'aeriforme nella fase gassosa (bar)

- Sostituendo la concentrazione del gas con la pressione parziale in base alla legge di Henry

$$Q = \frac{A \times t \times D \times S (p_1 - p_2)}{l}$$

$D \times S$ = costante di permeabilità: kP ($\text{cm}^3 \mu\text{m cm}^{-2} 24\text{h bar}^{-1}$)

$$kP = \frac{l \times Q}{A \times t \times (p_1 - p_2)}$$

$$[P] = [D][S] = \left[\frac{L^2}{\theta} \right] \left[\frac{\theta^2}{L^2} \right] = [\theta] \text{ or sec in the SI}$$

La costante di Permeabilità

- Quantità di gas che attraversa una superficie unitaria, di spessore unitario, sotto una differenza di pressione parziale unitaria, nell'unità di tempo
- ($\text{Cm}^3 \mu\text{m m}^{-2} 24\text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$)

kP

Variabili che influenzano la kP

- Struttura chimica polimero/natura permeante
- Morfologia del polimero (all'aumentare della cristallinità, orientamento e cross-linking, diminuisce la permeabilità)
- L'umidità determina un aumento o decremento della permeabilità in funzione dei polimeri (polimeri idrofilici): la permeabilità all'ossigeno dell' EVOH e del Nylon 6 aumenta con l'Umidità relativa, mentre essa diminuisce nel caso dei nylon amorfi
- La permeabilità aumenta con la temperatura secondo la legge di Arrhenius:

$$kP = kP_0 \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$$

- I plasticizzanti, in genere, aumentano la permeabilità

Terminologia e Unità di Misura

La Permeabilità/ Permeance

- Quantità di gas che attraversa una superficie unitaria, di dato spessore, sotto una differenza di pressione parziale unitaria, nell'unità di tempo
- ($\text{Cm}^3 \text{ m}^{-2} 24\text{h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$)

$$P = \frac{kP}{l}$$

Velocità di trasmissione di un gas (GTR)

- Quantità di gas che attraversa una superficie unitaria, di dato spessore e sotto una data differenza di pressione parziale, nell'unità di tempo.
- ($\text{Cm}^3 \text{m}^{-2} 24\text{h}^{-1}$)

$$GTR = P(p_1 - p_2) = \frac{kP}{l}(p_1 - p_2)$$

Velocità di trasmissione del vapore acqueo (WVTR)

- Quantità di vapor acqueo che attraversa una superficie unitaria, di dato spessore e sotto una data differenza di pressione parziale, nell'unità di tempo
- $(\text{g m}^{-2} 24\text{h}^{-1})$
$$WVTR = P(p_1 - p_2) = \frac{kP}{l}(p_1 - p_2)$$

N.B. riportare la temperatura e la differenza di UR% a cui è stata effettuata la misura

WVTR

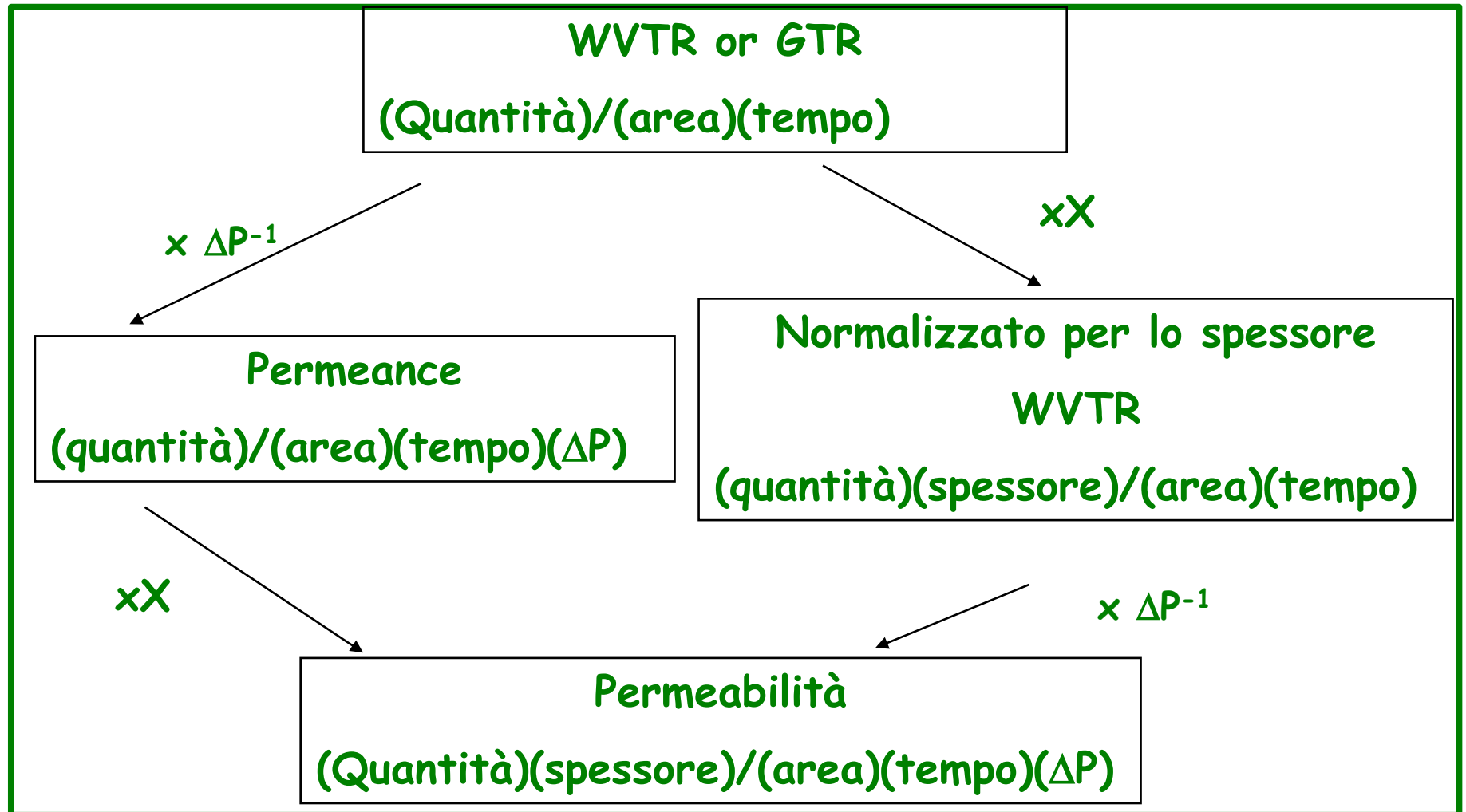
$$WVTR = P(p_1 - p_2) = \frac{kP}{l}(p_1 - p_2)$$

$$p = p_0 p_{rel}$$

P_0 = tensione di vapore dell'acqua pura ad una data temperatura (Tab)

Valori della tensione di vapore (pressione parziale) dell'acqua pura a diverse temperature.

TEMPERATURA (°C)	Tensione del vapore (mm Hg)	Tensione del vapore (mbar)	Tensione del vapore (Pa)
5	6.54	8.71782	871.782
7	7.51	10.01083	1001.083
10	9.21	12.27693	1227.693
14	11.99	15.98267	1598.267
20	17.5	23.3275	2332.75
22	19.83	26.43339	2643.339
24	22.34	29.77922	2977.922
28	28.35	37.79055	3779.055
30	31.82	42.41606	4241.606
35	41.17	54.87961	5487.961
38	49.69	66.23677	6623.677
40	55.32	73.74156	7374.156



Unità di misura

TABLE 8.21
Units of permeability, permeance, and Gas Transmission Rate

		Common Units	SI	<u>Fundamental dimension</u>	
Amount of mass	q	g, cm ³ (STP), mol	kg	M	Mass
Thickness	l	cm/ mil	m	L	Length
Time	t	h, d	s	θ	Time
Area	A	cm ² , in ²	m ²	L ²	Length
Partial pressure	p	atm, psi, mmHg	Pa	F/L ²	Force/length

Caratteristiche	Unità di misura	Valore	Norma di Riferimento
Generali			
Spessore	micron	47	
Grammatura	gr. / m ²	46	
Densità	gr. / cm ³	0,96	
Rendimento	m ² / Kg	21.7	
Proprietà barriera			
O ₂	cm ³ / m ² X 24 h X atm a 23°C, 0% UR	1,5	ASTM D 3985-95
CO ₂	cm ³ / m ² X 24 h X atm a 23°C, 0% UR	5	
N ₂	cm ³ / m ² X 24 h X atm a 23°C, 0% UR	< 1	
H ₂ O	gr. / m ² X 24 h a 38°C, 98% UR	5,5	ASTM F 1249-90
Proprietà meccaniche		L T	
Carico di rottura	N / mm ²	62 70	ASTM D 882
Allungamento a rottura	%	84 72	ASTM D 882
Resistenza alla lacerazione	gr.	123 106	ASTM D 1938
Resistenza alla puntura	gr.	14,7	

Esempio 1

La velocità di trasmissione dell'ossigeno attraverso un film di PE 2.54 mm di spessore, è $3,5 \times 10^{-2} \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ e la differenza di pressione parziale attraverso il film è di 30 mmHg. Calcolare la permeance ed il coefficiente di permeabilità:

Soluzione

$$\text{Permeance} = \text{GTR} \cdot \frac{1}{\Delta p}$$

$$\frac{1}{\Delta p} = \frac{3.5 \times 10^{-2} \text{ g}}{30 \text{ h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mmHg}} = 1.17 \times 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mmHg}}$$

$$\text{Permeance} = \frac{\text{GTR}}{\Delta p} \times \text{thickness} =$$

$$\frac{1.17 \times 10^{-3} \text{ g} \times 2.54 \times 10^{-3} \text{ cm}}{\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mmHg}} = 2.96 \times 10^{-6} \frac{\text{g} \cdot \text{cm}}{\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mmHg}}$$

Esempio 2

Calcolare il coefficiente di permeabilità del vapor acqueo di un polimero di $38.1 \mu\text{m}$ che ha una WVTR di $0.1 \text{ g m}^{-2} \text{ giorni}^{-1}$ a 38°C e 90% UR

Soluzione

$$P = \text{WVTR} \times \frac{1}{\Delta p}$$

$$\text{RH} = \frac{p}{p_s} \times 100$$

(P_s = tensione di vapore dell'acqua pura)

$$P = P_s / 100 \times \text{UR}$$

Da cui

$$\Delta p = p_o - p_i = \frac{p_s}{100} (\text{RH}_o - \text{RH}_i)$$

Poiché $P_i = 0$ e $P_o = 49,7 \text{ mmHg}$

$$\Delta p = \frac{49.7}{100} \times 90 = 44.73 \text{ mmHg} = 5.88 \times 10^{-2} \text{ atm} = 5.964 \text{ Pa}$$

$$P = \frac{\text{WVTR} \cdot \ell}{\Delta p} = \frac{0.1 \times 10^{-3} \times 38.1 \times 10^{-6}}{5964 \times 3600 \times 24} = 7.40 \times 10^{-18} \frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} = 9.8 \text{ as}$$

Permeabilità delle strutture composite



Figura 10.9 Strutture composite in serie (a) e in parallelo (b).

Permeabilità delle strutture composite in serie

Flow rate=(driving force)/resistance

$$\text{resistenza alla permeazione} = \frac{x}{kPA}$$

$$\frac{x_{tot}}{kP A} = \frac{x_1}{kP_1 A} + \frac{x_2}{kP_2 A} + \frac{x_3}{kP_3 A} + \dots$$

$$\frac{x_{tot}}{kP} = \frac{x_1}{kP_1} + \frac{x_2}{kP_2} + \frac{x_3}{kP_3} + \dots$$

Permeabilità delle strutture composite in parallelo

$$kP_{\text{tot}} = (A_1P_1) + (A_2P_2)$$

$$P_{\text{tot}} = (A_1kP_1/l) + (A_2kP_2/l)$$

Esempio 3

Calcolare la Permeabilità all'ossigeno della seguente struttura multistrato:

	polimero	Spessore (μm)	Pi a 25°C cc $\mu\text{m}/\text{m}^2\text{dkPa}$	Ea kcal/mol
Strato 1	LDPE	18	1900	10.2
Strato 2	Nylon 6	10	25	10.5
Strato 3	PP	20	620	11.5

Soluzione

Spessore totale = $18+10+20=48 \mu\text{m}$

Somma (Spessore/permeabilità)_i = $18/1900+10/25+20/620=0.4417 \text{ m}^2 \text{ d kPa cc}^{-1}$

Permeabilità tot = $48/0.4417= 109 \text{ cc mm m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$

EXAMPLE 8.13

Calculate the total oxygen permeability P_T for the following structure at 40°C. Values of P were obtained at 25°C.

$f_1 = 2.29$, $f_2 = 2.34$, and $f_3 = 2.53$, obtained from Table 8.20.

f = fattore moltiplicato per considerare l'effetto della temperatura (Hernandez, 1997)

$$L_T = \ell_1 + \ell_2 + \ell_3 = 48 \text{ } \mu\text{m}$$

Applying Equation 8.30

$$P_T = \left(\frac{18}{1,900 \times 2.29} + \frac{10}{25 \times 2.34} + \frac{20}{1,500 \times 2.53} \right)^{-1} 48$$

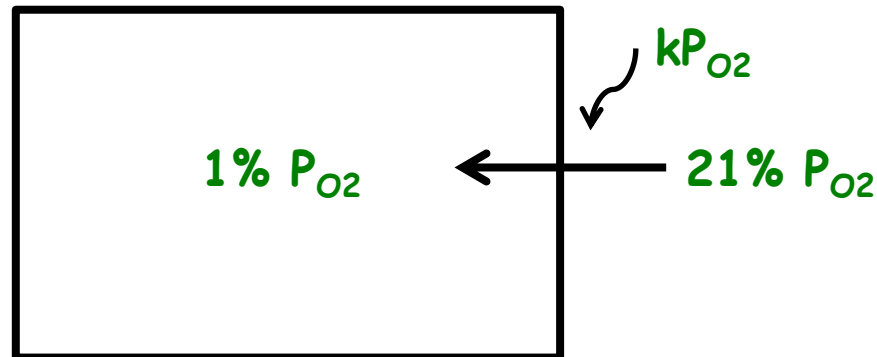
$$P_T = 266 \frac{\text{cc} \cdot \mu\text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa}}$$

Note: If this calculation were based only on the barrier layer, Nylon 6, neglecting the barrier contribution of both LDPE and PP, we would obtain

$$P_T = 280 \frac{\text{cc} \cdot \mu\text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa}}$$

Esempio 3. Concentrazione di Gas all'interno di una confezione

Un contenitore cilindrico di HDPE ($r=3$ in, $h=6$ in, $L=20$ mil) ha una concentrazione iniziale di ossigeno interna del 1% ed il contenitore è conservato in aria. Assumendo che la permeabilità all'ossigeno dell'HDPE è 150 cc mil / (100 in² atm giorni), quale sarà la concentrazione di ossigeno in funzione del tempo?



Bilancio di materia

$$IN-OUT+GEN=ACC$$

$$IN=0; OUT=0$$

$$GEN= kP A (P_{out}-P_{in})/L$$

$$ACC= dc/dt V$$

Da cui

$$\frac{dc}{dt} V = \frac{kP A}{L} (P_{out} - P_{in})$$

Bilancio di materia

$$\frac{dc}{dt}V = \frac{kP A}{L} (p_{\text{out}} - p_{\text{in}}) \quad \text{Eq.1}$$

$$p_{\text{out}} = 0.21p_a$$

$$p_{\text{in}} = cp_a$$

$$\frac{dc}{dt}V = \frac{kP A}{L} (0.21 - c)p_a \quad \text{Eq.2}$$

Separando le variabili:

$$\frac{dc}{(0.21 - c)} = \frac{kP AP_a}{LV} dt \quad \text{Eq.3}$$

Integrando imponendo le condizioni al contorno:

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{(0.21 - c)} = \frac{kP AP_a}{LV} \int_0^t dt \quad \text{Eq.4}$$

$$c = 0.21 - (0.21 - c_0) \exp\left(-\frac{kP AP_a}{LV} t\right) \quad \text{Eq.5}$$

Separando le variabili:

$$\frac{dc}{(0.21 - c)} = \frac{kP AP_a}{LV} dt \quad \text{Eq.3}$$

Integrando imponendo le condizioni al contorno:

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{(0.21 - c)} = \frac{kP AP_a}{LV} \int_0^t dt \quad \text{Eq.4}$$

$$c = 0.21 - (0.21 - c_0) \exp\left(-\frac{kP AP_a}{LV} t\right) \quad \text{Eq.5}$$

Tale risoluzione soddisfa le condizioni :

$$c = c_0 \text{ a } t = 0$$

$$c = 0.21 \text{ a } t = \infty$$

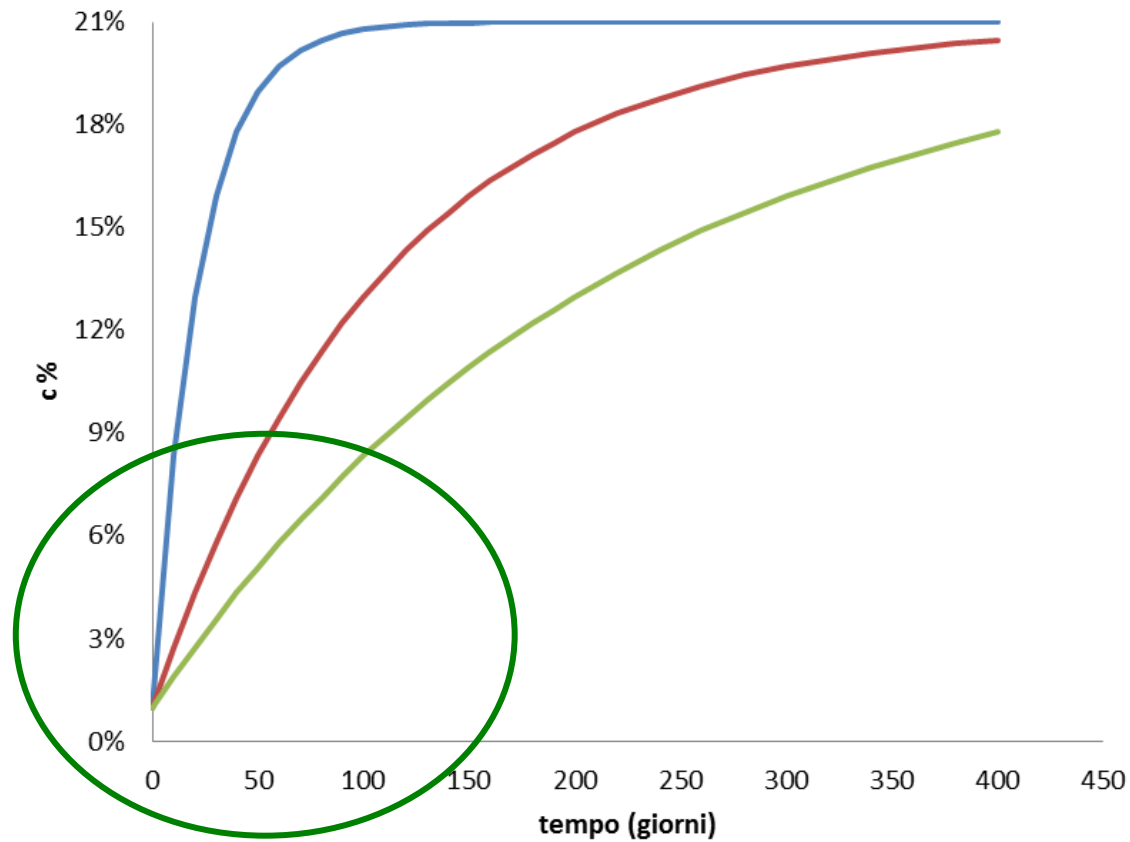
Per il contenitore cilindrico

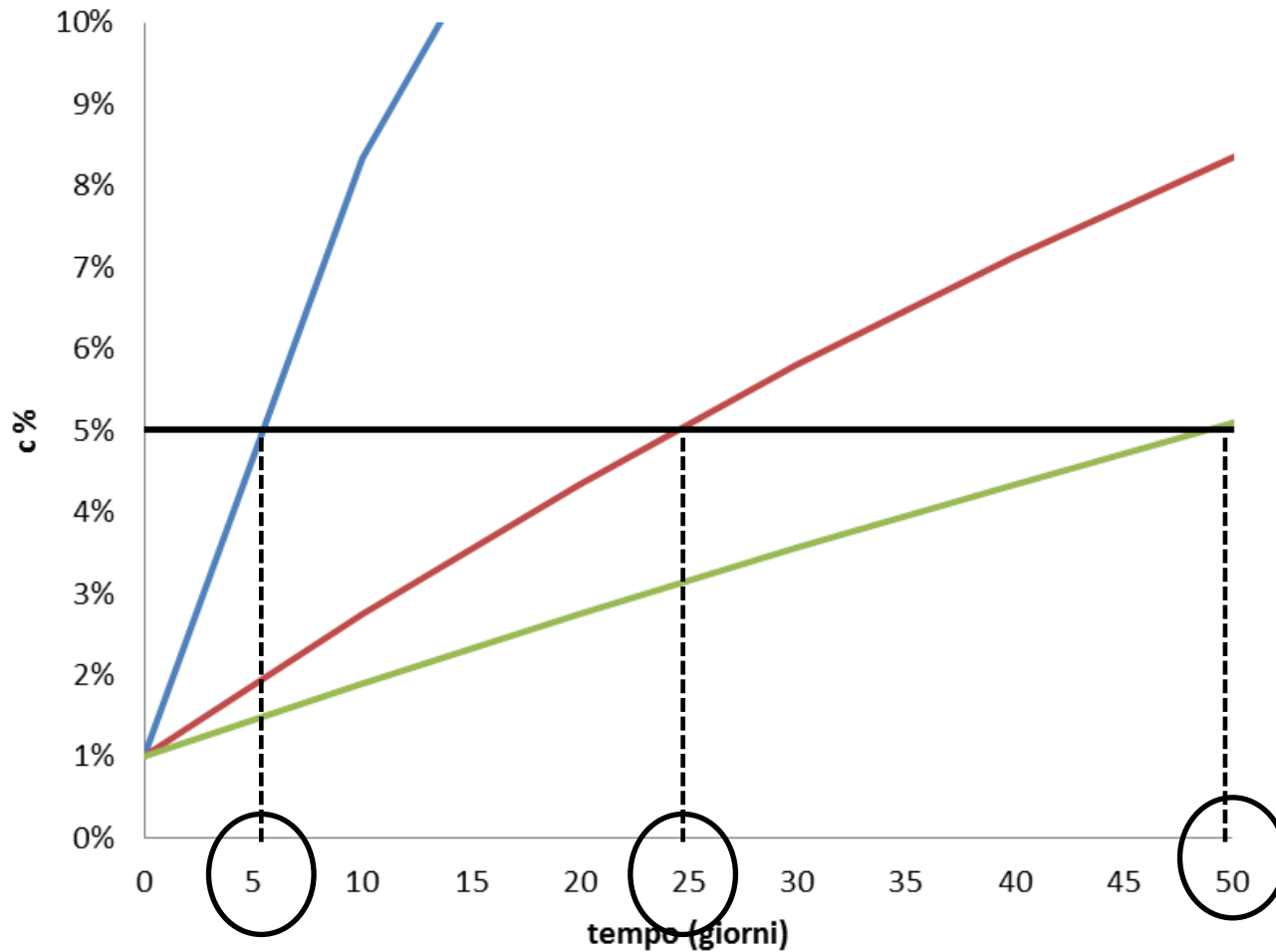
$$A = 2 \pi r h + 2\pi r^2 = 169.6 \text{ in}^2$$

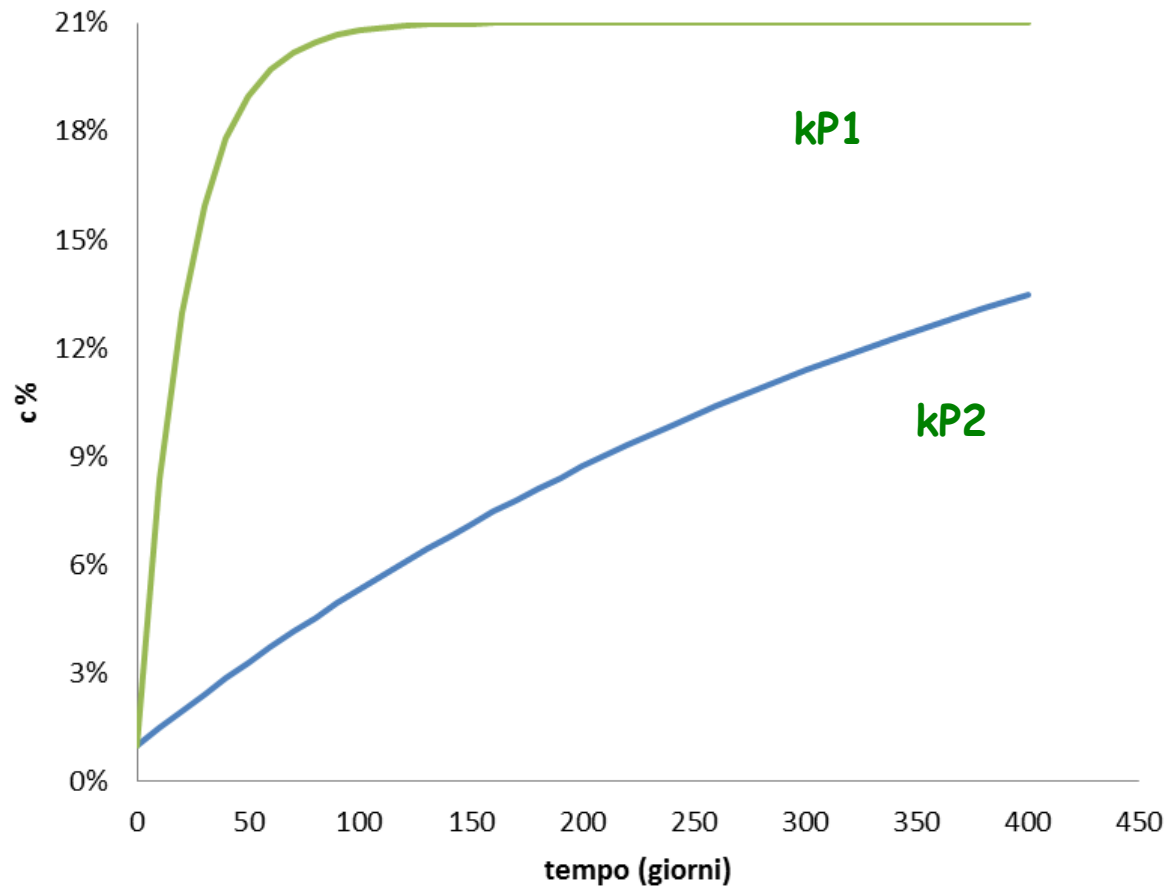
$$V = \pi r^2 h = 169.6 \text{ in}^3 = 2780 \text{ cc}$$

Sostituendo questi valori nell'equazione 5:

$$c = 0.21 - (0.21 - c_0)\exp(-0.00458t)$$







Ex. 10

Si vuole confezionare del latte UHT (densità: 1020 kg/l) in bottiglie di PET da $\frac{1}{2}$ litro. La superficie esterna delle bottiglie è di 400 cm². Studi preliminari hanno dimostrato che l'ossigeno che penetra nella bottiglia causa l'insorgere di un sapore di rancido dovuto all'ossidazione dei grassi e che quando il latte reagisce con un ammontare di ossigeno superiore a 50ppm diventa inaccettabile. Le bottiglie vengono conservate a 25°C in ambiente con U.R del 60% ($P_0=3.17$ kPa). Calcolare lo spessore minimo della bottiglia che garantisce una shelf life di 6 mesi ($kP_{H_2O}=8.15 \times 10^4$ cc mm/day/ kPa/ m²). Calcolare inoltre il calo peso della confezione in questo periodo.

Ex. 10

$$l = \frac{kP \cdot A \cdot t \cdot (p_1 - p_2)}{Q}$$

Ricaviamo Q:

$$n = (V \cdot \delta \cdot c) \cdot \frac{1}{PM}$$

$$n = 7.94 \cdot 10^{-4} \text{ moli}$$

STP: 1 mole=22414 cc

$$Q = 22414 \times 7.94 \cdot 10^{-4} = 17.9 \text{ cc (STP)}$$

Ex. 10

$$l = \frac{kP \cdot A \cdot t \cdot (p_1 - p_2)}{Q}$$

$$L = 188.6 \text{ } \mu\text{m}$$

- Materiale didattico
- Libro di testo: capitolo 3.3 e 4.1.
- Capitolo 4: Libro Food Packaging, Principles and Practice by Robertson

- Conoscenze acquisite:
- Proprietà di permeabilità
 - Qual è il meccanismo su cui si basa la trasmissione di un gas attraverso un materiale non poroso?
 - Che cosa è la costante di permeabilità?
 - Cosa si intende per GTR e WVTR?
 - Cosa si intende per permeance?
 - Quali sono le unità di misura della costante di permeabilità?
 - Come si calcola la kP di una struttura composita?