

## Capitolo 4

# Proprietà fisiche dei materiali di packaging (II): proprietà diffusionali

### 4.1 Permeazione di gas e vapori

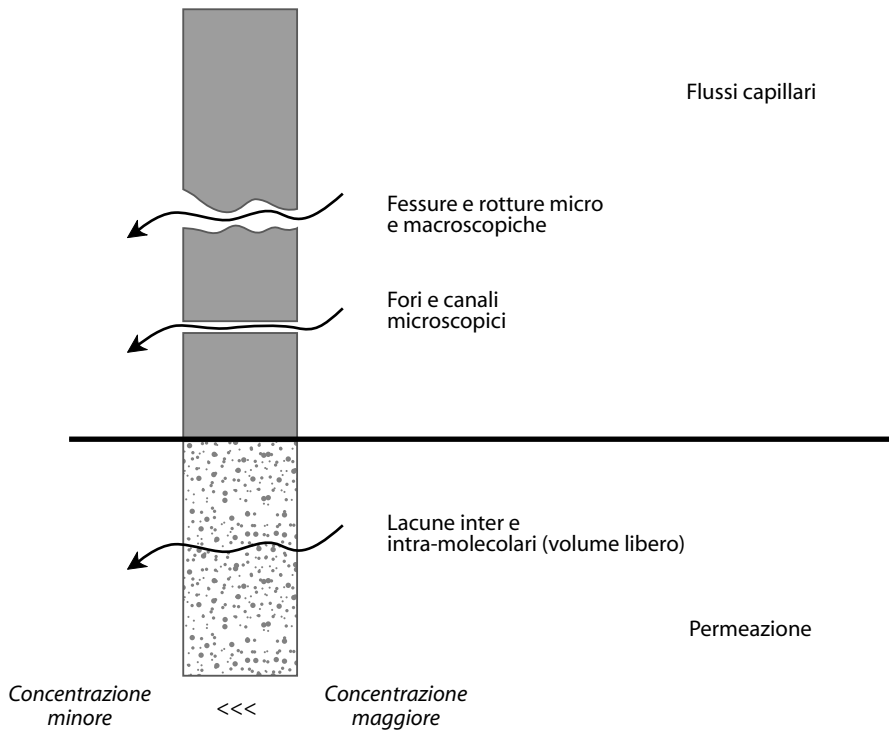
I fenomeni di trasporto di massa degli aeriformi (gas e vapori) attraverso gli imballaggi e i materiali di confezionamento alimentare sono estremamente importanti poiché – quasi sempre – sono correlati a eventi che condizionano la qualità e la sicurezza dei prodotti confezionati. L'ingresso di ossigeno in una confezione può, per esempio, causare ossidazione lipidica, comparsa di odori sgradevoli, proliferazione di microrganismi, perdita o variazione di colore; la fuoriuscita di anidride carbonica può determinare la perdita di effervescenza o pregiudicare un confezionamento in atmosfera protettiva (vedi cap. 13); l'ingresso o la fuoriuscita di umidità sono responsabili di importanti variazioni di consistenza, ma anche di possibili alterazioni microbiche; un adeguato scambio di ossigeno, anidride carbonica e vapor d'acqua tra l'interno e l'esterno è invece indispensabile nella confezione di vegetali freschi per assecondarne la naturale respirazione aerobica ed evitare alterazioni sensoriali.

La comprensione di questi complessi fenomeni di trasporto, la capacità di misurarli e di comprenderne le conseguenze sono elementi fondamentali della cultura tecnica e scientifica dell'esperto di food packaging, in quanto gli consentono di distinguere e scegliere adeguatamente i diversi materiali e le forme di confezionamento e di gestire correttamente i problemi di shelf life.

#### 4.1.1 Descrizione fenomenologica della permeazione

Il passaggio di un aeriforme attraverso un imballaggio può avvenire solo in corrispondenza di discontinuità – anche estremamente ridotte e persino invisibili a occhio nudo – della struttura o del materiale. Per discontinuità della struttura si intendono di norma i difetti di ermeticità degli accessori di chiusura (come tappi, capsule e coperchi); nei materiali si definiscono invece diversi tipi di discontinuità, riconducibili alle seguenti quattro tipologie.

- *Fessure e/o rotture* micro e macroscopiche. Possono derivare da sollecitazioni meccaniche (abrasioni) e da danneggiamenti fisici (rotture) o chimici (corrosione, stress cracking); si tratta in genere di difetti accidentali, quindi la loro presenza e le relative conseguenze sono sostanzialmente imprevedibili; hanno forma e dimensione variabili e possono essere presenti su qualsiasi tipo di materiale e di confezione. Questa tipologia di discontinuità può consentire il passaggio di flussi gassosi, come pure di liquidi o addirittura, a seconda delle dimensioni, di microrganismi.



**Figura 4.1** Rappresentazione schematica del flusso capillare e della permeazione.

- *Pori* (o *microfori*) e *capillari* (o *canali*) micro o macroscopici. I pori sono discontinuità con diametro maggiore della profondità; i capillari, al contrario, sono discontinuità con diametro inferiore rispetto alla profondità. Sono la conseguenza di perforazioni (procaccate per esempio dagli apparati boccali di insetti) o di una distribuzione non uniforme dei componenti del materiale (cariche, pigmenti o altri ingredienti) oppure di difetti delle saldature e delle chiusure; hanno dimensioni variabili e possono riscontrarsi in tutti i tipi di materiali; nei metalli possono essere conseguenza di fenomeni corrosivi; anche attraverso queste discontinuità può avvenire qualsiasi tipo di flusso e di passaggio, in funzione delle dimensioni.

Nella struttura delle macromolecole polimeriche (sintetiche o naturali) si possono, inoltre, distinguere due ulteriori tipi di discontinuità della materia o “lacune”.

- *Lacune intermolecolari*: gli aeriformi possono diffondere negli spazi presenti tra una molecola e l’altra; questi spazi nella materia (ovviamente invisibili) variano a seconda della natura e della morfologia del polimero, hanno dimensioni non costanti poiché soggetti ai moti molecolari.
- *Lacune intramolecolari*: quando le molecole sono di grandi dimensioni al loro interno può esservi spazio sufficiente (volume libero) per il passaggio di aeriformi; anche queste discontinuità del materiale, come le precedenti, non sono rigide e possono variare la loro dimensione per effetto dei moti termici.

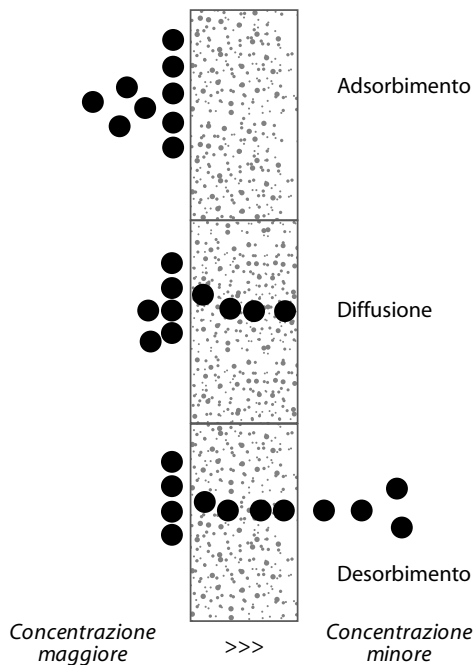
I primi due tipi di discontinuità danno luogo a tutti i tipi di flusso (diffusionale, laminare, molecolare), collettivamente indicati come *flusso capillare* o *diffusione indifferenziata* (figura 4.1); infatti gli aeriformi si muovono praticamente senza ostacoli all'interno di queste discontinuità e tutti all'incirca con la stessa velocità. I flussi sono di notevole entità e un loro ordine di grandezza può essere fornito, per esempio, dal coefficiente di diffusione ( $D$ ) dell'ossigeno nell'aria, che vale circa  $0,2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (a  $20^\circ\text{C}$ ). Il passaggio degli aeriformi attraverso tali discontinuità e con questo tipo di flusso capillare non è in alcun modo prevedibile ed è difficilmente quantificabile per la natura casuale e accidentale dei difetti che ne sono all'origine.

Gli ultimi due tipi di lacune, al contrario, non sono casuali, ma dipendono strettamente dalla struttura chimica e dalla morfologia del materiale e sono propri di materiali integri e di imballaggi non danneggiati. Comunque siano disposti i costituenti di un solido polimerico (sia esso prevalentemente cristallino o amorfo), esso non sarà mai una struttura continua ma piuttosto un reticolo contenente spazi vuoti, anche se estremamente ridotti, che determinano il suo "volume libero". A causa dei moti termici, le dimensioni di questi spazi variano e il reticolo può considerarsi più o meno rigido, a seconda del grado di libertà degli atomi che lo costituiscono e dell'energia di coesione che li caratterizza; quanto più elevata è la rigidità dei legami, tanto minore sarà il flusso e quindi maggiore l'effetto barriera.

In ogni caso la trasmissione di gas e vapori attraverso queste lacune, ineliminabile nei materiali plastici, è sempre di 5-7 ordini di grandezza inferiore al cosiddetto flusso capillare (il coefficiente di diffusione dell'ossigeno nel polietilene è circa  $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ); è selettiva, poiché i differenti aeriformi non attraversano i materiali alla stessa velocità; è fortemente accelerata dalla temperatura, poiché soggetta a un'energia di attivazione; è determinata da una forza motrice, rappresentata dalla differenza di concentrazione dell'aeriforme tra due punti del materiale. Per indicare in modo univoco questo fenomeno di trasmissione si è introdotto da tempo il termine *permeazione* o *permeabilità* (figura 4.1); nel seguito si farà riferimento esclusivamente a questo fenomeno e non alla trasmissione che avviene per *flusso capillare*.

La rappresentazione delle discontinuità dei polimeri come lacune intermolecolari e intramolecolari non deve in ogni caso far pensare alla permeabilità come a un fenomeno di setacciamento: ossia quanto più grande è la lacuna o più piccolo il permeante, tanto maggiore il flusso; il meccanismo di permeazione è in effetti più complesso e viene generalmente schematizzato in tre fasi distinte (figura 4.2).

- *Adsorbimento/dissoluzione*. Le molecole del gas o del vapore permeante vengono adsorbite superficialmente, disciogliendosi nella matrice. Tutte le variabili che condizionano il fenomeno di adsorbimento e di solubilizzazione di un aeriforme (temperatura, pressione assoluta, solubilità nel polimero) sono pertanto particolarmente importanti in questa fase; un parametro che descrive bene tale fase è la costante di solubilità  $S$  ( $\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3} \text{ bar}^{-1}$ ) del permeante nel mezzo permeabile.
- *Diffusione*. Sotto un gradiente di concentrazione, le molecole del permeante diffondono attraverso lo spessore del materiale permeabile dal punto a maggiore concentrazione verso quello a minore. La struttura del polimero e la sua affinità per la specie permeante sono evidentemente cruciali in questa fase, fortemente influenzata dalla temperatura, determinando il coefficiente di diffusione  $D$  ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ), definibile come il fattore di proporzionalità tra la forza motrice e il flusso.
- *Desorbimento/evaporazione*. È il processo inverso rispetto al primo (adsorbimento/dissoluzione), avviene sulla faccia del materiale esposta alla minore concentrazione e prosegue finché non viene raggiunto un equilibrio di concentrazione tra le due facce interessate dalla permeazione.



**Figura 4.2** Rappresentazione schematica del processo di permeazione.

#### 4.1.2 Descrizione quantitativa della permeazione

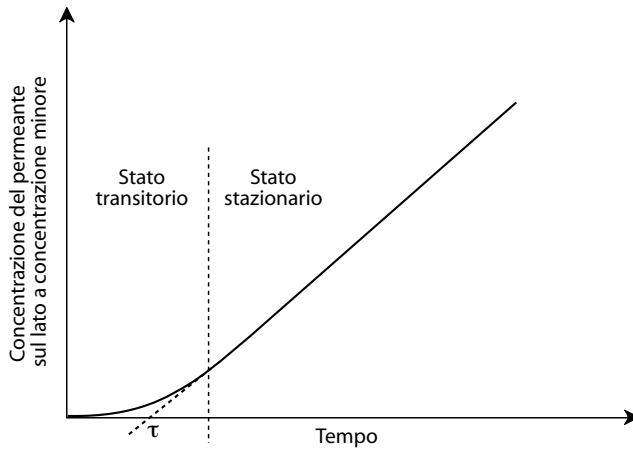
Per derivare dei parametri che rappresentino efficacemente la permeabilità dei materiali e consentano, quindi, sia di differenziare questi ultimi adeguatamente sia di impostare una previsione degli effetti sugli alimenti della trasmissione di aeriformi attraverso l'imballaggio, è indispensabile una rappresentazione quantitativa e non solo fenomenologica della permeazione.

Come si è visto, adsorbimento e desorbimento sono governati dalle forze di interazione tra le molecole di permeante e quelle del mezzo permeabile e, nella forma più semplice, il fenomeno di adsorbimento può essere espresso attraverso la legge di Henry, secondo la quale la concentrazione del permeante adsorbito  $c$  ( $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$ ) è direttamente proporzionale alla pressione parziale del permeante  $p$  (bar) attraverso la costante di solubilità  $S$  ( $\text{bar}^{-1}$ ):

$$c = S p \quad (4.1)$$

Una relazione lineare (ammettendo  $S$  indipendente dalla concentrazione) lega dunque la pressione parziale del gas alla sua concentrazione nel mezzo e questa relazione – valida a pressione atmosferica per i gas permanenti e quando le interazioni permeante/polimero non sono alte – è comunemente applicata nello studio della permeazione.

Supponendo costante la differenza di concentrazione che determina la forza motrice della diffusione, affinché il processo di permeazione entri a regime e raggiunga uno stato stazionario che proceda a velocità costante, è richiesto un certo tempo necessario perché possa avere luogo la fase di adsorbimento e, soprattutto, vi sia saturazione degli spazi disponibili per la diffusione (lacune intermolecolari e intramolecolari). Infatti, come si osserva nella fi-



**Figura 4.3** Evoluzione nel tempo della concentrazione del permeante ( $\tau$  = tempo di ritardo).

gura 4.3, inizialmente il rapporto tra la quantità permeata e il tempo non è costante, ma aumenta progressivamente durante il cosiddetto *tempo di ritardo* o *lag time* ( $\tau$ ); per gli spessori ridotti dei materiali di packaging questo tempo è molto breve e in genere viene trascurato nei calcoli. Superata questa fase la velocità di trasferimento dell'aeriforme resta costante finché permane invariata la forza motrice, come testimoniato dalla pendenza costante della curva; l'intercetta, sull'asse del tempo (figura 4.3), del prolungamento del tratto lineare della curva è comunemente assunta come tempo di ritardo.

La dinamica del processo di permeazione viene di norma descritta quantitativamente dalle due leggi di Fick della diffusione, anche se, in realtà, vi sono diverse modalità di diffusione degli aeriformi nei polimeri. La diffusione fickiana, cosiddetta ideale, è caratterizzata da coefficienti di diffusione indipendenti dalla concentrazione del permeante; questo comportamento è abbastanza comune tra i gas permanenti che diffondono nei polimeri plastici e per questo la diffusione fickiana è quasi sempre assunta come valida. La diffusione fickiana “non ideale” è invece caratterizzata da coefficienti di diffusione dipendenti dalla concentrazione: un comportamento che si riscontra frequentemente per il vapor d'acqua e per i vapori organici che diffondono nei polimeri più polari, in cui esistono forti interazioni tra permeante e matrice.

Assumendo coefficienti di diffusione indipendenti dalla concentrazione, la prima legge di Fick consente di determinare il flusso di permeante nello stato stazionario (trascorso il tempo di ritardo), quindi a velocità costante, come segue:

$$F(\Phi) = -D \left( \frac{dc}{dx} \right) \quad (4.2)$$

dove:

$F(\Phi)$  = flusso (o velocità di trasmissione) del permeante, espresso come volume di aeriforme per unità di tempo e di superficie del mezzo permeato ( $\text{cm}^3 \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ );

$D$  = coefficiente di diffusione, espresso come quadrato di una lunghezza per unità di tempo ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ );

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

$x$  = lunghezza nella direzione del flusso (cm).

La seconda legge di Fick consente di valutare la variazione di concentrazione del permeante che avviene in condizioni di velocità variabile, quindi durante il tempo di ritardo (lag time) e può avere la seguente forma:

$$\left(\frac{dc}{dt}\right) = D\left(\frac{d^2c}{dx^2}\right) \quad (4.3)$$

L'equazione 4.3 può essere risolta stabilendo alcune condizioni limite e consente di rappresentare, istante per istante, il flusso di gas attraverso il materiale permeabile. Un'analisi approfondita esula da questa trattazione; è sufficiente segnalare due soluzioni note dell'equazione differenziale 4.3, che permettono di stimare  $\tau$ , cioè il tempo di ritardo, e  $t_{1/2}$ , cioè il tempo necessario per raggiungere la metà della quantità che permea all'equilibrio:

$$\tau = \frac{\ell^2}{6D} \quad (4.4)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ell^2}{7,2D} \quad (4.5)$$

dove:

$\tau$  = tempo di ritardo (s);  $t_{1/2}$  = tempo necessario per raggiungere metà dell'equilibrio (s);  
 $\ell$  = spessore (cm).

La determinazione sperimentale di  $\tau$  o di  $t_{1/2}$  (vedi più avanti il metodo isostatico per la determinazione della permeabilità) consente quindi di stimare, attraverso la 4.4 e la 4.5, il coefficiente di diffusione  $D$  e, come risulterà evidente nel seguito, anche il coefficiente di solubilità  $S$  (eq. 4.8). Una volta che la diffusione è a regime, la permeazione prosegue – come si è detto – con velocità costante ed è in queste condizioni che si derivano i parametri di caratterizzazione delle proprietà diffusionali dei materiali.

Durante lo stato stazionario della permeazione, integrando la prima legge di Fick per lo spessore totale e la differenza di concentrazione tra i due lati del materiale permeabile, la quantità di gas ( $Q$ ) permeata risulta direttamente proporzionale alla superficie interessata ( $A$ ), al tempo ( $t$ ), alla differenza di concentrazione ( $c_1 - c_2$ ) e al coefficiente di diffusione ( $D$ ) e inversamente proporzionale allo spessore ( $\ell$ ). Sarà quindi possibile, assumendo  $D$  costante e indipendente dalla concentrazione, scrivere:

$$Q = \frac{AtD(c_1 - c_2)}{\ell} \quad (4.6)$$

La concentrazione del permeante che diffonde nel polimero è in equilibrio con quella del permeante nel mezzo aereo circostante (gas o fase vapore). Poiché le concentrazioni degli aeriformi sono più convenientemente espresse come pressioni parziali, assumendo valida la legge di Henry, è possibile convertire, secondo l'equazione 4.1,  $c$  in  $p$  attraverso  $S$ , giungendo a:

$$Q = \frac{AtDS(p_1 - p_2)}{\ell} \quad (4.7)$$

In quanto prodotto di due costanti,  $DS$  è a sua volta una costante definita coefficiente di permeabilità (o costante di permeabilità) e indicata con  $KP$ . Per cui si potrà scrivere:

$$KP = DS \quad (4.8)$$

oppure (dall'equazione 4.7):

$$KP = \frac{\ell Q}{At(p_1 - p_2)} \quad (4.9)$$

$KP$  è quindi una grandezza complessa (essendo composta da numerose grandezze fondamentali diverse), che deve essere riferita a una determinata specie permeante in uno specifico mezzo permeabile (per esempio il coefficiente di permeabilità dell'ossigeno nel polietilene) e a una definita e costante temperatura, per la notevole influenza che la temperatura ha sulla diffusione.  $KP$  è ricavabile misurando, nello stato stazionario, la quantità di permeante che attraversa una superficie di materiale ed esprimendo il volume di aeriforme che diffonde nell'unità di tempo, per effetto di una differenza unitaria di pressione parziale, attraverso una superficie unitaria, di spessore unitario. Le unità di misura più comunemente utilizzate per  $KP$  sono:  $\text{cm}^3 \mu\text{m m}^{-2} 24 \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$  e il volume dell'aeriforme dovrebbe essere sempre rappresentato (sebbene raramente se ne tenga conto) in condizioni standard, vale a dire esprimendo i  $\text{cm}^3$  a temperatura ( $0^\circ\text{C}$ ) e pressione standard (100 kPa, 1 atm fino al 1982): un  $\text{cm}^3$  nelle condizioni standard vale  $44,62 \mu\text{mol}$  e una atm è equivalente a 0,1013 MPa e 1,013 bar.

Le unità di misura convenzionali di  $KP$  sono comunque del tutto equivalenti a quelle derivanti dall'equazione 4.8, che sono ovviamente:  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}$  ( $D = \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ;  $S = \text{bar}^{-1}$ ). Ogni grandezza (tempo, pressione, volume, superficie, spessore) può essere espressa con unità differenti, creando a volte incertezze di calcolo. Utilizzando, per esempio, solo le unità di misura del Sistema Internazionale, la quantità di permeante andrebbe espressa in moli, il tempo in secondi e la pressione in Pascal, che corrisponde a Newton per metro quadro ( $\text{N m}^{-2}$ ), conducendo a  $\text{mol m s}^{-1} \text{N}^{-1}$ : unità di misura corrette formalmente, ma assai poco utilizzate in pratica.

Molto comuni sono anche equivoci o errori nelle modalità di espressione; queste dovrebbero sempre utilizzare gli esponenti negativi o le parentesi per le grandezze al denominatore, come negli esempi sotto riportati:

$\text{cm}^3 \mu\text{m m}^{-2} 24\text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$	forma corretta
$\text{cm}^3 \mu\text{m} / \text{m}^2 24\text{h bar}$	forma scorretta
$\text{cm}^3 \mu\text{m} / (\text{m}^2 24\text{h bar})$	forma corretta
$\text{cm}^3 \mu\text{m} / \text{m}^2 / 24\text{h} / \text{bar}$	forma scorretta.

Anche il simbolo del coefficiente di permeabilità non è adottato univocamente e molte volte viene utilizzato il solo simbolo  $P$  oppure (nella letteratura statunitense in particolare) il simbolo  $P$  soprassegnato ( $\bar{P}$ ). Per ragioni di semplicità e per evitare equivoci è invece consigliabile utilizzare la forma  $KP$ , le unità di misura e le loro modalità di scrittura indicate in questo testo.

**Tabella 4.1** Fattori di conversione in  $\text{cm}^3 \mu\text{m m}^{-2} 24 \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$  per misure di  $KP$

<b>Per convertire da</b>	<b>moltiplicare per</b>
$\text{cm}^3 \text{cm cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$	$6,48 \times 10^{14}$
$\text{cm}^3 \text{cm cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{atm}^{-1}$	$8,73 \times 10^{12}$
$\text{inch}^3 \text{mil } 100 \text{inch}^{-2} 24\text{h}^{-1} \text{atm}^{-1}$	$6,51 \times 10^3$
$\text{cm}^3 \text{cm cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$	$8,64 \times 10^{17}$
$\text{cm}^3 \text{mil cm}^{-2} 24\text{h}^{-1} \text{atm}^{-1}$	$2,56 \times 10^5$

### 4.1.3 Fattori che influenzano la permeabilità

Nel valutare e caratterizzare un materiale di confezionamento e, a maggior ragione, nell'applicare le proprietà diffusionali di un imballaggio polimerico alla soluzione di un problema di conservabilità di un prodotto alimentare confezionato, è indispensabile possedere un'adeguata consapevolezza delle variabili che condizionano il fenomeno; tali variabili, di fatto, influenzano l'adsorbimento, la solubilità e la diffusione degli aeriformi, cioè i fenomeni fondamentali della permeabilità. I fattori che influenzano la permeabilità sono numerosi e può essere utile suddividerli in: *natura del materiale*, *natura del permeante*, *fattori tecnologici* e *condizioni ambientali*; alcuni dei più importanti sono brevemente discussi di seguito.

#### 4.1.3.1 Natura del materiale

L'effetto della presenza di *gruppi funzionali* differenti sulla catena del polimero è assai rilevante, in quanto può influenzare la polarità del mezzo (un'alta polarità corrisponde a elevate energie coesive tra le catene del polimero e quindi a un minore volume libero) e far variare anche di 5 ordini di grandezza la permeabilità. Sostituenti polari e idrofili, in genere, riducono la permeabilità ai gas e aumentano quella al vapor d'acqua; nella tabella 4.2 è riportato l'effetto di alcuni gruppi sostituenti sulla permeabilità in termini relativi e in riferimento alla permeabilità all'ossigeno. È utile sottolineare l'ampio intervallo di valori di *KP* che può interessare i materiali di confezionamento e che rende la scelta dell'imballaggio e la caratterizzazione di questa proprietà diffusionale tanto critica e importante.

**Tabella 4.2** Effetto sulla permeabilità relativa di differenti gruppi funzionali sulla catena di un polimero\*

<b>Sostituente</b>	<b><i>KPO<sub>2</sub></i> (relativa)</b>
-OH	1
-CN	4
-Cl	800
-F	1.500
-Acrilico	1.700
-CH <sub>3</sub>	15.000
-Fenile	42.000
-H	48.000

\* Elaborazione su dati di Pascat, 1986

La *densità* del polimero può essere considerata una stima del volume libero tra le molecole, quindi una misura di quelle lacune che spiegano la trasmissione di aeriformi; in generale i materiali a maggiore densità hanno minore permeabilità.

La *cristallinità* del polimero è in parte una caratteristica del materiale e in parte una variabile controllabile in fase di produzione. I polimeri plastici, comunque, non sono mai completamente cristallini e quanto maggiore è la frazione cristallina, tanto minori sono la diffusione e la solubilità dei permeanti (tabella 4.3).

La distribuzione dei pesi molecolari e il *peso molecolare medio* (vedi anche par. 8.2) hanno un modesto effetto sulla permeabilità, che si esplica soprattutto a bassi valori di peso molecolare: quanto maggiore è il peso molecolare, tanto minore è la permeabilità.



**Tabella 4.3** Effetto della diversa cristallinità sulla permeabilità relativa di due polimeri\*

<b>Polimero</b>	<b>Cristallinità (%)</b>	<b>KPO<sub>2</sub> (relativa)</b>
Polietilene	50	4,3
Polietilene	80	1
Poliammide	20	5
Poliammide	40	1

\* Elaborazione su dati di Pascat, 1986

Come si è detto, il valore della temperatura di *transizione vetrosa*  $T_g$  (una proprietà tipica dei materiali polimerici, vedi par. 3.2.6), in riferimento alla temperatura ambiente, consente di descrivere il comportamento di un polimero come gommoso o vetroso. In quest'ultima condizione la diffusione è decisamente più lenta e al di sotto della  $T_g$  la diffusione non segue la legge di Arrhenius (vedi oltre) e non è applicabile la legge di Henry.

In seguito all'invecchiamento del materiale, all'esposizione alla luce o per la specifica natura chimica del polimero, sono possibili estesi legami crociati tra le macromolecole di un polimero (*crosslinking*); tali legami, che riducono il volume libero e quindi la permeabilità, possono anche essere indotti da trattamenti condotti con radiazioni ionizzanti (tabella 4.4).

**Tabella 4.4** Effetto dell'irraggiamento con radiazioni ionizzanti sulla permeabilità relativa del polietilene\*

<b>Trattamento</b>	<b>KPO<sub>2</sub> (relativa)</b>
Non irradiato	1
10 <sup>8</sup> Roentgen a 0 °C	0,55
10 <sup>8</sup> Roentgen a 45 °C	0,55

\* Elaborazione su dati di Pascat, 1986

#### 4.1.3.2 Natura del permeante

La dimensione della specie permeante può influenzare la velocità di trasmissione; per esempio, è stato misurato che nella gomma la capacità permeante dell'elio (PM = 4 Da) è da 3 a 4 volte maggiore di quella dell'idrogeno (PM = 2 Da). Tuttavia, per i gas che interessano maggiormente il food packaging (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>) non esiste alcuna relazione tra dimensione molecolare e capacità permeante; in tutti i polimeri, infatti, la CO<sub>2</sub> si dimostra più permeante degli altri gas, sebbene il suo diametro molecolare (3,4 Å) sia maggiore di quello dell'O<sub>2</sub> (3,1 Å) che, a sua volta, è sempre più permeante dell'N<sub>2</sub> (3,0 Å).

Tale fenomeno si verifica perché, in generale, più che la dimensione è importante l'affinità tra specie permeante e matrice permeabile, un'affinità che può arrivare a modificare anche la modalità di diffusione (fickiana non ideale). In generale i rapporti di permeabilità (detti anche selettività) dei tre più importanti aeriformi, sono piuttosto costanti in tutti i polimeri plastici utilizzati per il confezionamento (tabella 4.5), nonostante le ampie differenze di valore assoluto delle permeabilità. Queste selettività sono estremamente utili nella pratica, in quanto consentono di stimare, con sufficiente approssimazione, la capacità permeante di un gas conoscendo quella di un altro.

**Tabella 4.5** Rapporti di permeabilità (selettività) per alcuni polimeri

<b>Materiale</b>	<b>O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub></b>
Poliestere tereftalato	4,4	31	7,0
Poliammide	3,8	16	14,2
Polivinilcloruro non plastificato	3,0	25	8,3
Polietilene a bassa densità	2,9	19	6,5
Polietilene ad alta densità	3,9	13	3,3
Polistirene	3,8	30	7,9
Polipropilene orientato	4,6	12	2,7

#### 4.1.3.3 Fattori tecnologici

Molti interventi tecnologici, legati alla formulazione o alla produzione di oggetti finiti, possono avere profonde influenze sulla struttura del polimero e sulla sua natura chimica, determinando effetti importanti sulla permeabilità.

I *plastificanti* sono additivi largamente utilizzati per conferire alle materie plastiche adeguate prestazioni; vengono spesso impiegati in proporzioni notevoli, anche del 30% in peso. La loro presenza rende più elastico il reticolo polimerico favorendo la diffusione e, quindi, aumentando la permeabilità.

Per ridurre il costo, o per precisi scopi funzionali (come nel caso dei pigmenti o delle nanocariche), le materie plastiche possono essere addizionate con *cariche* inerti, per lo più di natura inorganica. L'effetto sulla permeabilità delle cariche inerti può essere quello di ridurre la diffusione, se le particelle incluse agiscono da barriera fisica (in quanto inorganiche hanno alta densità, reticoli cristallini rigidi e quindi bassissima diffusività); tuttavia, creando delle discontinuità nella massa del polimero, possono talora aumentare considerevolmente la permeabilità a gas e vapori, come risulta dalla tabella 4.6.

**Tabella 4.6** Effetto di una carica minerale sulla permeabilità del polietilene

<b>CaCO<sub>3</sub> aggiunto (%)</b>	<b>KPO<sub>2</sub> (relativa)</b>
0	1
15	2
25	4

Come conseguenza del processo di produzione impiegato o per le operazioni di stampa o di accoppiamento effettuate, nei materiali plastici possono residuare modeste quantità di solventi. La loro presenza, oltre a causare potenziali alterazioni sensoriali, ha sempre l'effetto di aumentare la permeabilità ai gas.

Una fondamentale operazione di miglioramento delle prestazioni dei materiali (descritta nel par. 8.3) è l'*orientazione*. Viene condotta sul manufatto finito (pellicola o contenitore) per migliorarne le prestazioni meccaniche, ottiche e diffusionali. Se il polimero è di natura cristallina, l'effetto sulla permeabilità è notevole (tabella 4.7) e quanto maggiore è l'orientazione, tanto minore risulterà la permeabilità in quanto l'orientazione, distendendo le macromolecole, aumenta le reciproche interazioni e riduce gli spazi disponibili per la diffusione.

**Tabella 4.7** Effetto dell'orientazione sulla permeabilità di alcuni polimeri

<b>Polimero</b>	<b>Orientazione (%)</b>	<b>KPO<sub>2</sub> (relativa)</b>
Polipropilene	0	1
Polipropilene	300	0,57
Poliestere tereftalato	0	1
Poliestere tereftalato	300	0,68
Polistirene	0	1
Polistirene	300	0,88

Molte delle strutture flessibili utilizzate per il packaging non sono ottenute da un solo polimero plastico, ma derivano dalla polimerizzazione di più monomeri (*copolimeri*), dalla miscela di resine differenti (*leghe e miscele polimeriche*) e dall'accoppiamento o costruzione di materiali plastici diversi (*strutture composite*). Gli effetti sulla permeabilità di queste importanti operazioni di produzione dei materiali finiti possono essere rilevanti e saranno trattati nella parte relativa alle tecniche di produzione dei materiali compositi.

La proporzionalità diretta tra superficie del materiale permeabile e quantità di gas o vapore trasmesso nell'unità di tempo non è mai contraddetta; non va sottovalutata, tuttavia, la possibilità che la *superficie permeabile* abbia spessore disuniforme e che si verifichino (per qualsiasi tipo di sollecitazione) danni meccanici tali da pregiudicarne l'integrità.

La quantità di gas o di vapore trasmesso nell'unità di tempo è inversamente proporzionale allo *spessore*; pertanto ponendo in diagramma il flusso del permeante rispetto allo spessore (figura 4.4), si evidenzia come aumentando oltre un certo limite lo spessore del materiale non si ottiene un reale guadagno in termini di barriera, ma solo un aumento dei costi e del peso dell'imballaggio.

#### 4.1.3.4 Condizioni ambientali

L'influenza dell'*umidità relativa* (UR%) sulla permeabilità dei gas riguarda esclusivamente i polimeri polari e idrofilici che tendono ad assorbire umidità, che può agire da plastificante della struttura, aumentando notevolmente la velocità di diffusione. Gli effetti dell'umidità su

**Figura 4.4** Effetto dell'aumento di spessore sulla permeabilità.

**Tabella 4.8** Effetto dell'umidità relativa sulla permeabilità di alcuni polimeri

<b>Polimero</b>	<b>UR%</b>	<b>KPO<sub>2</sub> (relativa)</b>
Polivinilalcol	0	1
Polivinilalcol	95	4.800
Cellophane	0	1
Cellophane	95	1.500
Poliammide, Nylon 6	0	1
Poliammide, Nylon 6	95	4,3
Copolimero etilenvinilalcol	0	1
Copolimero etilenvinilalcol	95	120

alcuni polimeri barriera, quali quelli riportati nella tabella 4.8, sono particolarmente importanti per il condizionamento degli alimenti. Considerazioni ben diverse sono invece necessarie per gli effetti dell'umidità relativa ambientale sulla trasmissione del vapor d'acqua. In questo caso, infatti, il valore di UR% ha una diretta corrispondenza con la forza motrice in gioco (ossia con la differenza di tensione di vapore, quindi di pressione parziale del vapore) ed eventuali variazioni influenzano non solo la natura del materiale, ma anche direttamente il fenomeno di trasmissione (tali aspetti saranno meglio approfonditi nel paragrafo 4.1.4).

Come si è già osservato, nel caso dei principali gas permanenti il coefficiente di diffusione è indipendente dalla concentrazione del permeante, quindi il coefficiente di permeabilità non è influenzato in teoria dalla *pressione assoluta* del gas che diffonde. Talvolta tuttavia – in particolare quando sono possibili interazioni di notevole intensità tra la specie permeante e la matrice permeata – si riscontra una dipendenza della permeabilità dalla pressione e in generale essa aumenta al crescere di quest'ultima. L'effetto è dovuto sia alla maggiore diffusività, sia a un aumento di solubilità sia, infine, a una promozione dell'adsorbimento sulla superficie. La dipendenza dalla pressione assoluta è particolarmente importante per la capacità permeante dei vapori organici, che interagiscono fortemente con la matrice polimerica e sono caratteristici delle sostanze aromatiche, delle quali può essere essenziale conoscere il regime diffusionale attraverso un imballaggio flessibile per il confezionamento alimentare.

La *temperatura* influenza sempre e notevolmente la trasmissione di qualsiasi gas attraverso qualunque materiale. I meccanismi fondamentali che regolano la permeabilità (adsorbimento/desorbimento, solubilità e diffusione dei gas) sono tutti strettamente dipendenti dalla temperatura. Le relazioni che correlano alla temperatura i coefficienti di diffusione e di solubilità ( $D$  e  $S$ ) sono di natura esponenziale e seguono la legge di Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (4.10)$$

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right) \quad (4.11)$$

dove:

$D_0, S_0$  = pre esponenziali, frazione dei coefficienti di diffusione e di solubilità indipendenti dalla temperatura (hanno le stesse unità di misura di  $D$  e  $S$ );

$R$  = costante universale dei gas ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ );

$T$  = temperatura assoluta (K);

$E_d, E_s$  = energie di attivazione di diffusione e solubilità ( $\text{J mol}^{-1}$ ).

L'energia di attivazione della diffusione ( $E_d$ ) è positiva ed elevata, quindi un aumento di temperatura fa aumentare esponenzialmente la diffusione; per quanto riguarda la solubilità, occorre distinguere tra gas permanenti e gas condensabili alle temperature ambientali. Per i primi, infatti, l'energia di attivazione (calore di dissoluzione,  $E_s$ ) è positiva, mentre per i secondi è bassa e negativa, pertanto per questi ultimi la solubilità tende a diminuire al crescere della temperatura. In generale l'energia di attivazione apparente del processo di permeabilità, che è la somma delle precedenti

$$E_p = E_d + E_s \quad (4.12)$$

è positiva e piuttosto elevata, per l'effetto prevalente dell'energia di attivazione della diffusione, e un innalzamento termico corrisponde a un aumento consistente della velocità di trasmissione gassosa:

$$KP = KP_0 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \quad (4.13)$$

A questo proposito, occorre osservare che le misure per caratterizzare la permeabilità di materiali e imballaggi per alimenti vengono svolte a temperature standard (solitamente a 23 o 38 °C), che poco o niente hanno a che vedere con le effettive temperature di impiego, tanto più oggi che si confezionano in imballaggi flessibili prodotti destinati a un ciclo di distribuzione refrigerata.

Sarebbe dunque oltremodo necessario conoscere meglio il comportamento dei materiali alle diverse temperature per adottare le migliori soluzioni di packaging; in altre parole fornire insieme al valore di permeabilità una grandezza che esprima la sensibilità termica di questo processo.

Tale grandezza è rappresentata dall'energia di attivazione del fenomeno ( $E_p$ ) e la si può ricavare agevolmente convertendo in forma logaritmica l'equazione di Arrhenius e misurando sperimentalmente la  $KP$  a diverse temperature:

$$\ln KP = \ln KP_0 - \left(\frac{E_p}{RT}\right) \quad (4.14)$$

oppure

$$\log KP = \log KP_0 - \left(\frac{E_p}{2,3026R}\right)\frac{1}{T} \quad (4.15)$$

La relazione 4.15 rappresenta l'equazione di una retta nel piano  $\log KP$  verso  $1/T$  (figura 4.5); la pendenza di tale retta ( $-E_p/2,3026R$ ) consente di ricavare l'energia di attivazione del fenomeno di permeazione e può essere determinata con poche misure effettuate a diverse temperature superiori a quella di transizione vetrosa.

Più complessa è certamente l'influenza della temperatura in una misura di permeabilità al vapore d'acqua. In questo caso, oltre a variare la diffusività e la solubilità nella matrice permeata, un aumento di temperatura ha l'effetto – in genere molto più consistente – di variare la forza motrice della diffusione, vale a dire che al crescere della temperatura (vedi oltre) aumenterà la tensione del vapore a parità di umidità relativa dell'ambiente.



**Figura 4.5** Variazione di  $KP$ , in funzione del reciproco della temperatura, per due materiali con diversa sensibilità termica.

#### 4.1.4 Coefficiente di permeabilità, permeabilità e velocità di trasmissione

Benché il fenomeno della permeazione di gas e vapori attraverso un materiale o un imballaggio sia di grande importanza per la qualità di un prodotto alimentare confezionato, intorno alla sua misura vi è ancora una notevole incertezza. Molti enti di normazione, tuttavia, hanno introdotto negli ultimi decenni standard e procedure di misura accurati e in questi paragrafi si farà particolare riferimento alle norme statunitensi ASTM D1434, D3985 e F1307, che sono certamente le più utilizzate nel settore del packaging.

Il coefficiente di permeabilità  $KP$  (descritto nel par. 4.1.2 e rappresentato con le relazioni 4.8. e 4.9) è definibile – per qualsiasi gas, vapore organico o vapor d’acqua (WV) – come la quantità di permeante che, a una data temperatura, attraversa uno spessore unitario, di superficie unitaria di un materiale piano, nell’unità di tempo, per effetto di una differenza unitaria di pressione parziale dell’aeriforme tra le due facce del materiale. Una situazione che si verifica frequentemente nei materiali per imballaggio, tuttavia, è che ricavando il coefficiente di permeabilità da misure effettuate su spessori diversi dello stesso materiale non si ottiene il medesimo valore, poiché non è rispettata l’esatta proporzionalità inversa tra flusso di permeante ( $Q/t$ ) e spessore ( $\ell$ ) che la 4.9 prevede. Ne consegue che si preferisce non rapportare lo spessore all’unità di misura e definire un’altra grandezza che vale la quantità di gas che attraversa una superficie unitaria, *di dato spessore*, sotto una differenza di pressione parziale unitaria, nell’unità di tempo. Le unità di misura più utilizzate sono quindi  $\text{cm}^3 \text{m}^{-2} 24\text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$  oppure, volendo utilizzare quelle del Sistema Internazionale,  $\text{mol s}^{-1} \text{N}^{-1}$ . A questa grandezza, che in teoria corrisponde al rapporto tra il coefficiente di permeabilità e lo spessore, secondo una norma ASTM viene attribuito il termine *permeance* (permeanza); in italiano si usa il termine *permeabilità*, indicata con una lettera P in stampatello maiuscolo.

$$P = \frac{KP}{\ell} \quad (4.16)$$

Può accadere (meno frequentemente) che, come lo spessore, anche la forza motrice, cioè la differenza di pressione parziale, condizioni la misura della quantità di gas che attraversa

un materiale. Ossia ricavando  $P$  (permeabilità) o  $KP$  (coefficiente di permeabilità) da misure condotte sotto diverse forze motrici possono ottenersi valori differenti, poiché non è rispettata un'esatta proporzionalità diretta tra flusso di permeante ( $Q/t$ ) e differenza di pressione ( $p_1 - p_2$ ). Per questo motivo, ma anche per ragioni di praticità, è pure invalso l'uso di non considerare la differenza di pressione parziale nel calcolo, ma di indicarla come una condizione della misura. Secondo le norme statunitensi questa nuova grandezza è definita *gas transmission rate*; essa corrisponde alla quantità di gas che attraversa una superficie unitaria, di dato spessore e sotto una data differenza di pressione parziale, nell'unità di tempo. Le unità di misura sono dunque  $\text{cm}^3 \text{m}^{-2} 24\text{h}^{-1}$ . Viene indicata con le lettere  $TR$  (*transmission rate*), precedute dalla lettera  $G$  in stampatello maiuscolo, che sta per gas, o da una sigla che indica il tipo di gas (O, N, AC) o dal simbolo chimico ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ). In teoria, la velocità di trasmissione può corrispondere al prodotto di  $P$  per la forza motrice secondo l'equazione:

$$GTR = P(p_1 - p_2) = \frac{KP}{\ell}(p_1 - p_2) \quad (4.17)$$

#### 4.1.5 Velocità di trasmissione del vapor d'acqua

Se ci si riferisce al vapor d'acqua la trasmissione è indicata con  $WVTR$  (*water vapour transmission rate*), riportando la temperatura e la differenza di UR% alle quali è stata misurata (per esempio: 90% UR, 38 °C, dette *condizioni tropicali*; oppure 60% UR, 23 °C dette *condizioni temperate*); le sue più comuni unità di misura sono  $\text{g m}^{-2} 24\text{h}^{-1}$ . La forza motrice della diffusione, in questo caso, corrisponde alla differenza di tensione del vapore (pressione parziale del vapor d'acqua: pressione esercitata dalle molecole d'acqua in fase vapore in equilibrio con il liquido) tra le due facce del materiale e dipende dalla differenza di umidità relativa e dalla temperatura. È infatti noto che la tensione di vapore dell'acqua pura ( $WVP$ , *water vapor pressure*) varia notevolmente al variare della temperatura secondo l'equazione di Clausius Clapeyron:

$$WVP = WVP_0 \exp\left[\frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (4.18)$$

dove:

$WVP$  = tensione di vapore dell'acqua pura (kPa) a una data temperatura  $T$ ;

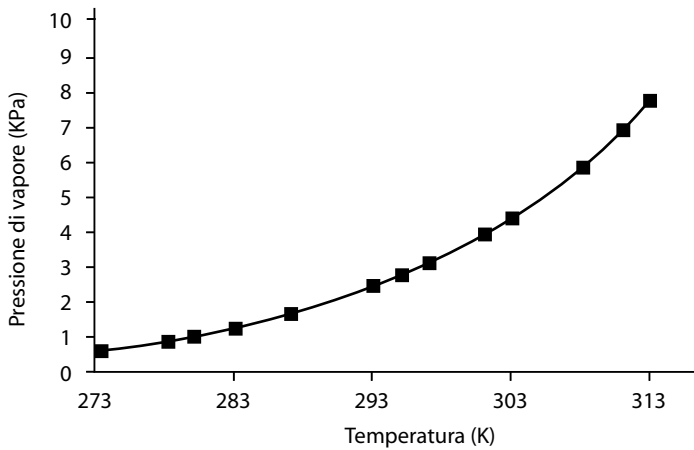
$WVP_0$  = tensione di vapore dell'acqua pura alla temperatura  $T_0$  pari a 0 °C (0,610 kPa);

$\Delta H_{vap}$  = entalpia di vaporizzazione dell'acqua ( $40\,700 \text{ J mol}^{-1}$ );

$R$  = costante dei gas ( $8,315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ );

$T, T_0$  = temperature assolute (K).

L'equazione di Clausius Clapeyron è rappresentata graficamente nella figura 4.6; alcuni valori caratteristici della tensione di vapore dell'acqua a differenti temperature sono riportati nella tabella 4.9. I valori riportati nella tabella si riferiscono alla tensione di vapore dell'acqua pura (quindi corrispondente al 100% di UR), ma nel caso di un sistema a umidità relativa inferiore al valore di saturazione la tensione di vapore sarà proporzionalmente ridotta; la  $WVP$ , infatti, è direttamente proporzionale al valore di umidità relativa (UR%), come mostra la figura 4.7. Per esempio a 38 °C e con una differenza di umidità relativa del 90% (condizioni tropicali) la tensione di vapore responsabile della trasmissione sarà pari al 90% del



**Figura 4.6** Variazione della tensione di vapore in funzione della temperatura.

valore fornito dalla tabella 4.9; quindi:  $49,69 \times 90/100 = 44,72$  mmHg, mentre in condizioni temperate ( $25^\circ\text{C}$  e 60% di UR) sarà pari a  $23,76 \times 60/100 = 14,26$  mmHg.

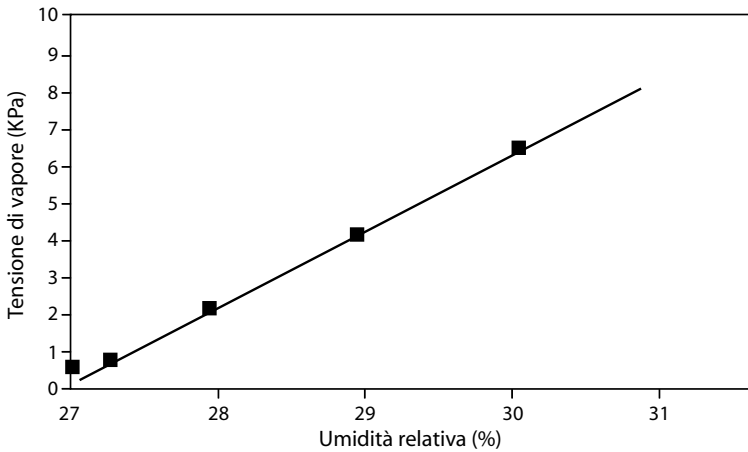
Le condizioni tropicali e quelle temperate sono condizioni standard di misura della *WVTR*, ma sono spesso assai distanti da quelle reali della maggior parte degli alimenti confezionati.

Si supponga, per esempio, un prodotto fresco refrigerato con UR del 90%, conservato a  $7^\circ\text{C}$  in uno scaffale dove la UR è verosimilmente del 50%. La *WVP* interna alla confezione sarà quindi il 90% del valore che fa registrare l'acqua pura (100%) alla stessa temperatura e risulterà di  $7,51 \times 90/100 = 6,76$  mmHg. Quella esterna sarà solo il 50%, quindi pari a  $7,51 \times 50/100 = 3,75$  mmHg. La forza motrice della trasmissione del vapor d'acqua verso l'esterno sarà pari alla differenza dei due valori calcolati ( $p_1 - p_2$ ), cioè  $6,76 - 3,75 = 3,01$  mmHg;

**Tabella 4.9** Valori della tensione di vapore (*WVP*) dell'acqua pura a diverse temperature

Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Tensione di vapore		
	mmHg	mbar	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	17,50	23,32750	2332,750
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





**Figura 4.7** Variazione della tensione di vapore dell’acqua a 20 °C in funzione dell’UR.

valore molto distante da quello delle cosiddette condizioni tropicali utilizzate nella misura della *WVTR* (44,72 mmHg).

Una comune difficoltà che si incontra nell’affrontare questi problemi è la conversione di misure di *WVTR* realizzate in condizioni molto diverse da quelle di interesse. Il problema si risolve passando dalla misura di *WVTR* conosciuta al valore di *P* (normalizzando quindi per la forza motrice) e convertendo la *P* in una *WVTR* nelle condizioni di interesse, moltiplicando per la forza motrice effettiva. In pratica, supponendo di avere un valore di *WVTR* pari a  $100 \text{ g m}^{-2} 24 \text{ h}^{-1}$  ottenuto in condizioni tropicali e di volerlo trasformare in un valore compatibile con la condizione di un prodotto fresco refrigerato, quale quello dell’esempio precedente, bisognerà operare come segue:

$$WVTR_{CI} = (WVTR_{CT} / WVP_{CT}) WVP_{CI} \tag{4.19}$$

dove:

$WVTR_{CI}$  = *WVTR* nelle condizioni (T e UR) di interesse;

$WVTR_{CT}$  = *WVTR* nelle condizioni tropicali;

$WVP_{CI}$  = *WVP* nelle condizioni di interesse;

$WVP_{CT}$  = *WVP* nelle condizioni tropicali.

$$WVTR_{CI} = (100 \text{ g m}^{-2} 24 \text{ h}^{-1} / 44,72 \text{ mmHg}) 3,01 \text{ mmHg} = 6,73 \text{ g m}^{-2} 24 \text{ h}^{-1}$$

#### 4.1.6 Tecniche di misura della permeabilità ai gas

Le misure di permeabilità sono tra i principali controlli che si eseguono nei laboratori che si occupano di *testing* nel campo del food packaging. Per quanto siano note le caratteristiche di permeabilità dei singoli polimeri, la molteplicità di fattori che può condizionare il fenomeno di trasmissione di gas e l’esigenza di dati accurati per poter correlare la stabilità di un prodotto alimentare confezionato alle prestazioni dell’imballaggio impongono un’attività di mi-

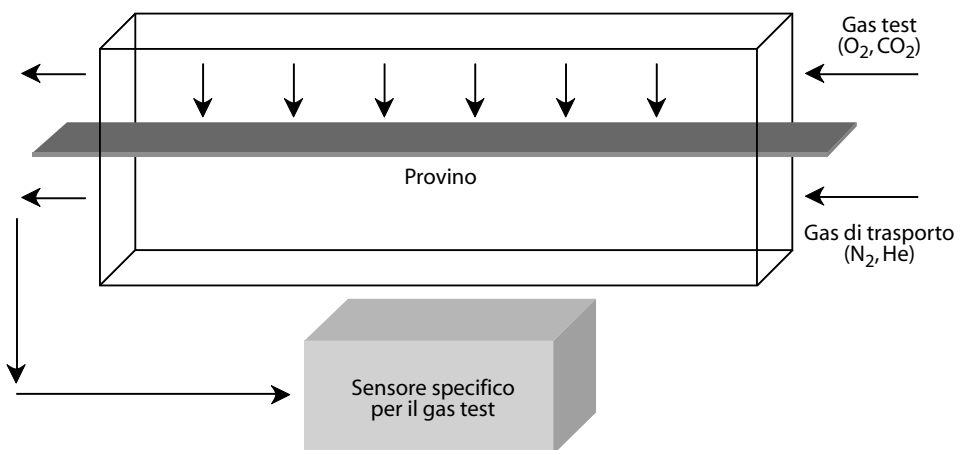
sura continua e rigorosa. Si conoscono molte tecniche diverse per misurare la capacità permeante dei gas e del vapor d'acqua; alcune presuppongono strumentazioni sofisticate e costose, altre si possono implementare facilmente con comune attrezzatura da laboratorio. Tutti i dispositivi che si utilizzano possono essere però rappresentati schematicamente da una cella, divisa in due semicelle da una superficie nota del materiale che si intende testare, e sulle cui facce viene creata una differenza di pressione parziale del gas o del vapore considerato. Aspetti comuni a qualsiasi sistema di misura, inoltre, sono l'ermeticità del sistema, che non deve essere perturbato dall'aria ambiente, e il controllo della temperatura, che deve essere nota e mantenuta costante durante la misura. In tutti i casi, infine, ciò che si misura con sistemi diversi è la variazione nel tempo della quantità di aeriforme sul lato a concentrazione inferiore, ricavando con il calcolo i parametri richiesti ( $KP$ ,  $P$ ,  $GTR$ ,  $WVTR$ ).

#### 4.1.6.1 Metodo delle pressioni assolute

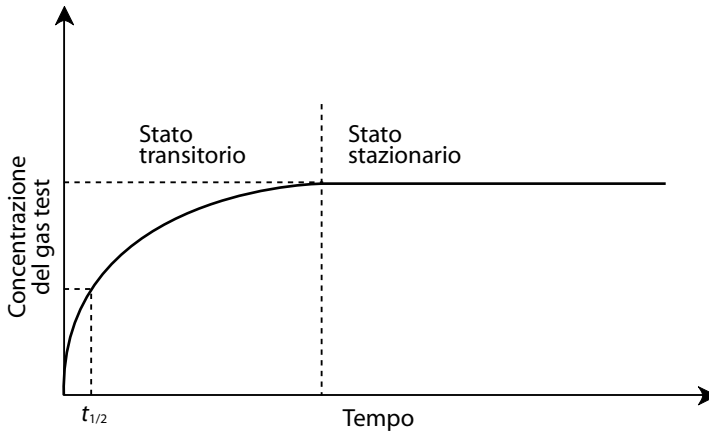
In questo metodo (il più classico e quello ritenuto, nella sua forma più tradizionale, il meno attendibile) si stabilisce una differenza di pressione assoluta tra le due semicelle: una viene esposta al gas di cui si vuole misurare la permeabilità, l'altra si pone in depressione; quest'ultima semicella è collegata a un sistema manometrico (o volumetrico) che consente di misurare le variazioni di concentrazione del gas permeato. Il metodo si presta a critiche, poiché la differenza di pressione assoluta può condizionare la misura, influenzando sulla solubilità o deformando meccanicamente il provino.

#### 4.1.6.2 Metodo isostatico

In entrambe le semicelle viene fatto fluire gas allo stesso valore di pressione assoluta (figura 4.8). Nella semicella superiore circola il gas del quale si intende misurare la capacità permeante (gas test), mentre in quella inferiore un gas poco permeante (gas di trasporto), per esempio azoto; la semicella inferiore è collegata a un sistema di rivelazione selettivo (un sensore

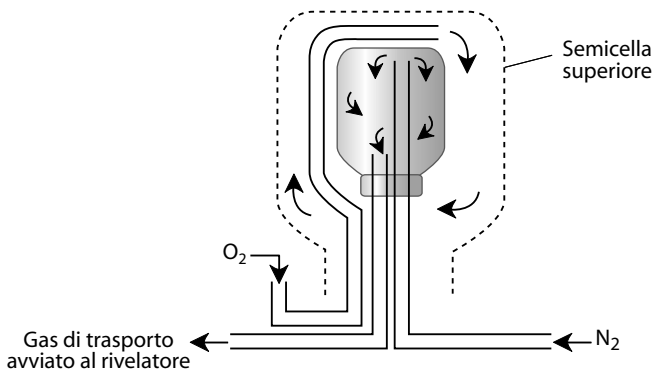


**Figura 4.8** Metodo isostatico per la determinazione della permeabilità. Rappresentazione schematica dell'attrezzatura utilizzata.



**Figura 4.9** Metodo isostatico per la determinazione della permeabilità. Profilo della concentrazione del permeante nel tempo.

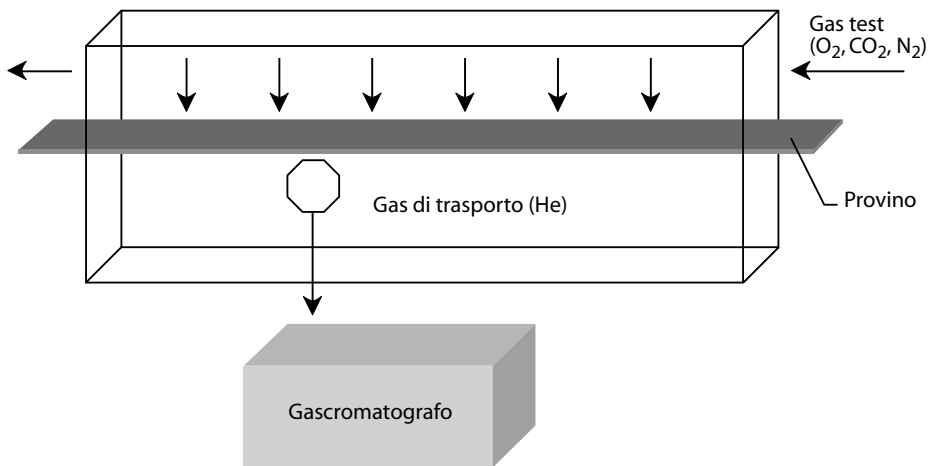
sensibile al gas test), che registra nel tempo l'aumento di concentrazione. Trascorso il tempo di ritardo, la concentrazione del gas test in quello di trasporto presente nella semicella inferiore si stabilizza a un valore proporzionale alla permeabilità del materiale (figura 4.9) che consente di calcolare, noto il flusso del gas e la superficie del campione, la  $GTR$ , e, noto lo spessore,  $P$  e  $KP$ . Nota la concentrazione del permeante all'equilibrio, al tempo  $t_{1/2}$  corrispondente alla metà di tale valore (figura 4.9) viene applicata l'equazione 4.5 per determinare il coefficiente di diffusione  $D$ . Accuratezza e sensibilità di questo metodo sono funzione delle caratteristiche dei sensori specifici (in genere per ossigeno o anidride carbonica) che si impiegano; il suo limite è che consente di misurare la capacità permeante di un gas alla volta. Una variante di questo metodo consente di misurare la permeabilità di contenitori finiti (buste, flaconi, bottiglie, vaschette), che vengono modificati per renderli, di fatto, equivalenti alla semicella inferiore del sistema isostatico, come schematizzato nella figura 4.10.



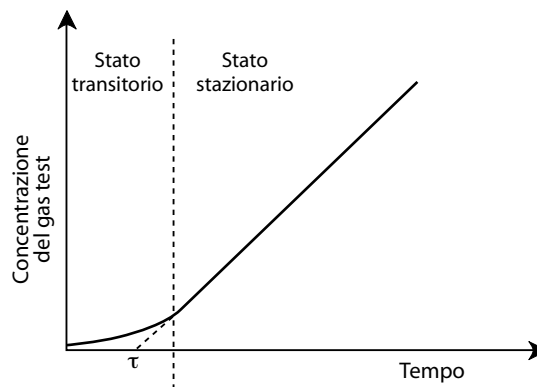
**Figura 4.10** Metodo isostatico applicato a un contenitore finito.

### 4.1.6.3 Metodo quasi-isostatico

In questo caso la semicella inferiore è chiusa e saturata con elio o azoto, mentre in quella superiore fluisce il gas test (figura 4.11); periodicamente viene prelevata dalla semicella inferiore (manualmente o con sistemi automatici) una piccola aliquota di gas da analizzare gas-cromatograficamente per determinare l'incremento di concentrazione del gas test. Trascorso il tempo di ritardo, la velocità di incremento della concentrazione del gas test si stabilizza, mantenendosi costante fino a quando non viene significativamente alterata la differenza di pressione parziale tra le due facce (figura 4.12); il sistema, infatti, non garantisce una vera costanza della forza motrice (quasi-isostatico) ma è, di fatto, un metodo ad accumulo e a forza motrice variabile. La pendenza del tratto lineare del profilo di concentrazione



**Figura 4.11** Metodo quasi-isostatico per la determinazione della permeabilità. Rappresentazione schematica dell'attrezzatura utilizzata.



**Figura 4.12** Metodo quasi-isostatico per la determinazione della permeabilità. Profilo della concentrazione del gas test nel tempo.

**Tabella 4.10** Parametri di permeabilità ai gas di alcune delle materie plastiche più comuni (valori indicativi)

<b>Materiale*</b>	<b><math>KPO_2^a</math></b>	<b><math>KPCO_2^a</math></b>	<b><math>KPN_2^a</math></b>	<b><math>PO_2^b</math></b>	<b><math>PCO_2^b</math></b>	<b><math>PN_2^b</math></b>	<b><math>O_2TR^c</math></b>	<b><math>CO_2TR^c</math></b>	<b><math>N_2TR^c</math></b>
LDPE	190.000	70.000	63.000	9.500	3.500	3.150	1.985,5	1,75	2.457
HDPE	26.000	23.000	9.500	1.300	1.150	475	271,7	0,57	370,5
PP	62.000	210.000	8.000	3.100	10.500	400	647,9	5,25	312
PVA	830.000	31.000	–	41.500	1.550	–	8.673	0,77	–
EVOH (65% UR, 32% etilene)	20	–	–	1	–	–	0,21	–	–
PVDC	330	1.900	6.000	16,5	95	300	3,45	0,04	234
PTFE	2.800.000	650.000	86.000	140.000	32.500	4.300	29.260	16,25	3354
PET (40% cristallinità)	2.200	8.000	3.900	110	400	195	22,99	0,2	152,1
PET amorfo	3.800	20.000	–	190	1.000	0	39,71	0,5	–
PC	91.000	520.000	19.000	4.550	26.000	950	950,9	13,0	741
PA 6 (100% UR)	2.500	5.000	350	125	250	17,5	26,12	0,12	13,65
Cellophane (76% UR)	570	4.700	480	28,5	235	24	5,95	0,12	18,72

\* Per il significato delle sigle, vedi il paragrafo 8.5

<sup>a</sup>  $cm^3$  [STP]  $\mu m m^{-2} bar^{-1} 24h^{-1}$

<sup>b</sup>  $cm^3$  [STP]  $m^{-2} bar^{-1} 24h^{-1}$ , 20  $\mu m$

<sup>c</sup>  $cm^3$  [STP]  $m^{-2} 24h^{-1}$ , 20  $\mu m$  in aria

ne nel tempo rappresenta il flusso ( $Q/t$ ) e consente, nota la superficie del provino, di calcolare  $GTR$  e, conoscendo la differenza di pressione parziale iniziale e lo spessore, anche  $P$  e  $KP$ . Potendo individuare e misurare il tempo di ritardo, la 4.4 è utilizzata per la stima del coefficiente di diffusione.

Il metodo è considerato meno accurato del precedente, ma ha il vantaggio di poter analizzare contemporaneamente la capacità permeante di più gas test grazie alla capacità del gascromatografo di separare e misurare i diversi aeriformi.

Anche questo metodo può essere adattato alla misura di permeabilità di contenitori finiti. Modificata opportunamente la confezione, si seguono le variazioni nel tempo delle concentrazioni dei gas contenuti al suo interno, che possono essere descritte dall'equazione:

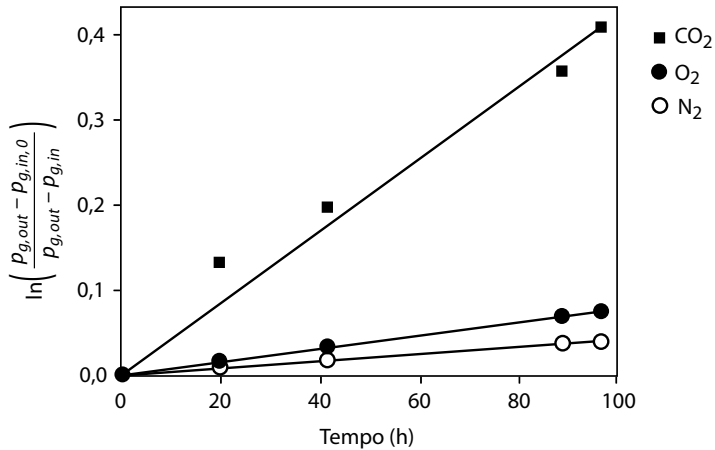
$$\frac{dn_{g,in}}{dt} = \frac{KP_g A (p_{g,out} - p_{g,in})}{\ell} \quad (4.20)$$

dove:

$dn/dt$  rappresenta la variazione del numero di moli ( $n$ ) nel tempo  $t$ ;

il pedice ( $g$ ) indica il gas considerato;

$i$  pedici ( $in$ ) e ( $out$ ) l'interno e l'esterno della confezione.



**Figura 4.13** Ipotesica variazione della concentrazione di gas all'interno di una confezione.

Assumendo valida la legge dei gas ideali ( $PV = nRT$ ), la 4.20 diventa:

$$\frac{dp_{g,in}}{dt} = \frac{RT}{V} \left[ \frac{KP_g A (p_{g,out} - p_{g,in})}{\ell} \right] \quad (4.21)$$

dove:

$V$  = volume della confezione vuota, quindi del gas;

$dp$  = variazione di pressione.

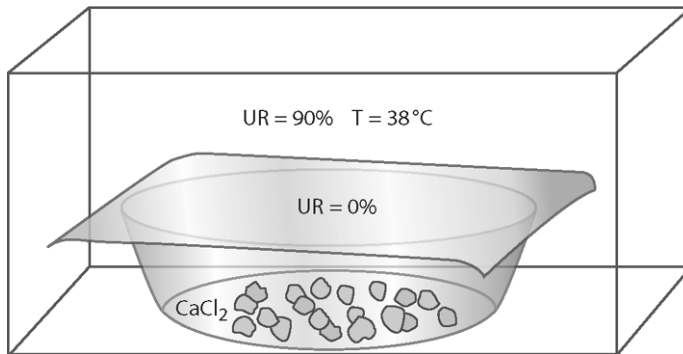
Assumendo costante la concentrazione del gas all'esterno della confezione, trascurabili le variazioni di volume e integrando si ottiene:

$$\ln \left( \frac{p_{g,out} - p_{g,in,0}}{p_{g,out} - p_{g,in}} \right) = \frac{RT}{V} \left[ \frac{KP_g A}{\ell} \right] t \quad (4.22)$$

dove il pedice (0) indica il valore al tempo zero e  $p_{g,in}$  il valore della pressione parziale a qualsiasi tempo. La 4.22 è l'equazione di una retta nel piano  $\ln[(p_{g,out} - p_{g,in,0}) / (p_{g,out} - p_{g,in})]$  verso  $t$ , quindi misurando la variazione delle concentrazioni dei gas nel tempo, all'interno della confezione, si ottengono relazioni lineari quali quelle rappresentate in figura 4.13; dai coefficienti angolari di queste relazioni è possibile ricavare  $[KP_g A / \ell]$ , definibile come  $P_{pack}$ , un valore di permeabilità riferito all'intera confezione.

#### 4.1.7 Tecniche di misura della permeabilità al vapor d'acqua

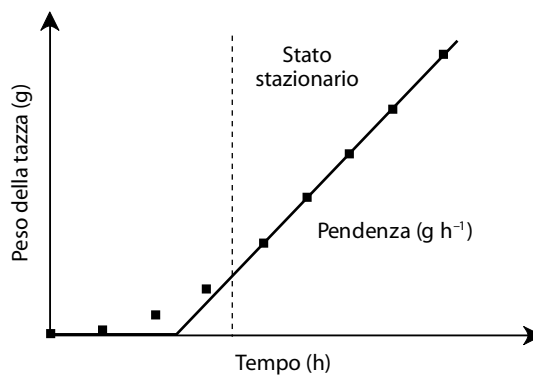
Per quanto riguarda le determinazioni della trasmissione del vapor d'acqua, si utilizzano comunemente due sistemi di misura diversi per sensibilità e tempo di risposta ma concettualmente analoghi a quelli già descritti per i gas.



**Figura 4.14** Sistema di misura della WVTR in condizioni tropicali mediante *dish method*.

#### 4.1.7.1 Metodo delle tazze (*dish method*)

L'imboccatura di un contenitore leggero di metallo (tazza), riempito con un essiccante (frequentemente  $\text{CaCl}_2$ ), viene chiusa ermeticamente con un provino del materiale di cui si vuole misurare la *WVTR* e di cui si conosce la superficie e lo spessore (figura 4.14). Il contenitore viene posto in un termostato a temperatura e umidità relativa costante e periodicamente pesato per determinare, attraverso l'aumento di peso dovuto all'assorbimento di umidità da parte dell'essiccante, la velocità di trasmissione del vapor d'acqua. Si tratta, di fatto, di un metodo ad accumulo e il valore della *WVTR* si determina dalla pendenza del tratto lineare della relazione tra il peso della tazza e il tempo (figura 4.15). L'essiccante contenuto all'interno della tazza mantiene, fino alla sua saturazione, l'umidità relativa interna a valori praticamente nulli, garantendo in questo modo la costanza della forza motrice. Il procedimento di misura è laborioso e può risultare lento richiedendo svariati giorni (in funzione della permeabilità), ma è accurato almeno quanto lo è la bilancia utilizzata per le misure. Determina in modo assoluto la trasmissione di vapor d'acqua e viene utilizzato anche come sistema di riferimento per altre tecniche di misura molto più rapide.



**Figura 4.15** Tipico diagramma peso verso tempo nella misura della *WVTR* mediante *dish method*.

**Tabella 4.11** Valori indicativi dei parametri di permeabilità al vapor d'acqua delle materie plastiche più comuni

<b>Materiale*</b>	<b>KPH<sub>2</sub>O<sup>a</sup></b>	<b>PH<sub>2</sub>O<sup>b</sup></b>	<b>WVTR<sup>c</sup></b>	<b>WVTR<sup>d</sup></b>
LDPE	9.753,8	390,1	23,25	6,96
HDPE	3.251,3	130,1	7,75	2,32
OPP	2.275,9	91,0	5,43	1,63
PP	4.226,6	169,1	10,07	3,019
PVDC	260,1	10,4	0,62	0,18
PET (40% cristallinità)	9.753,8	390,1	23,26	6,97
PS	8.522,8	2.340,9	139,5	41,81
PA 6	97.538,1	3.901,5	232,5	69,68
EVOH	19.507,6	780,3	46,51	13,94
PVC plastificato	162.563,5	6.502,5	387,6	116,13

\* Per il significato delle sigle si rinvia al paragrafo 8.5

<sup>a</sup> g μm m<sup>-2</sup> bar<sup>-1</sup> 24h<sup>-1</sup>

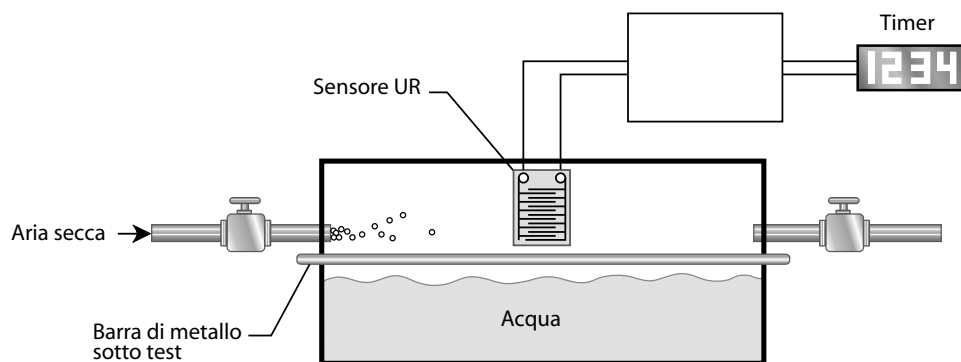
<sup>b</sup> g m<sup>-2</sup> bar<sup>-1</sup> 24h<sup>-1</sup>, 25 μm

<sup>c</sup> g m<sup>-2</sup> 24h<sup>-1</sup>, 25 μm, 90% ΔUR, 38 °C

<sup>d</sup> g m<sup>-2</sup> 24h<sup>-1</sup>, 20 μm, 60% ΔUR, 24 °C

#### 4.1.7.2 Metodo dinamico

È il metodo utilizzato negli strumenti automatici per la misura della WVTR. In una configurazione classica, nella semicella inferiore è contenuta dell'acqua distillata e in quella superiore è alloggiato un elemento sensibile all'umidità relativa e un sistema di circolazione di aria secca per portare a un valore prefissato di umidità il comparto superiore (figura 4.16). Come sensori di umidità possono essere utilizzati elementi la cui conducibilità elettrica varia in funzione dell'umidità relativa oppure dispositivi a infrarosso tarati per rilevare l'assorbimento dovuto alla presenza di acqua. Gli strumenti sono termostatabili a diverse temperature e, in pratica, misurano con precisione il tempo necessario affinché l'umidità della semi-



**Figura 4.16** Sistema di misura della WVTR con il metodo dinamico.



cella superiore vari di una piccola percentuale (spesso l'1%). Il tempo misurato viene confrontato con quello registrato per un campione standard di riferimento a permeabilità nota e trasformato in valore di *WVTR*.

#### 4.1.8 Permeabilità ai vapori organici dei film plastici

Per preservare la qualità sensoriale degli alimenti confezionati è indispensabile l'impiego di materiali d'imballaggio in grado di offrire un'adeguata barriera al passaggio dei composti organici volatili (VOC, *volatile organic compounds*), quali le molecole aromatiche presenti nel prodotto (terpeni, esteri, alcoli ecc.) oppure le molecole a basso peso molecolare impiegate come solventi di stampa (per esempio etil acetato) e come additivi. Il loro trasferimento attraverso il packaging può provocare, da un lato, la perdita di aromi caratteristici del prodotto alimentare (fenomeno di *scalping*) e, dall'altro, problemi di contaminazione sensoriale.

La permeabilità ai composti volatili è un fenomeno più complesso di quella ai gas permanenti, in quanto è influenzata da diversi fattori descritti di seguito.

##### 4.1.8.1 Peso molecolare del permeante

Il peso molecolare dei vapori organici può influenzare notevolmente la velocità di trasmissione attraverso i materiali plastici. A titolo di esempio, in tabella 4.12 sono riportati i valori dei coefficienti di diffusione, di solubilità e di permeabilità (come prodotto dei primi due) di diversi esteri etilici in un film di PVOH. Come si può osservare dai dati riportati nella tabella, il coefficiente di permeabilità tende ad aumentare al crescere del peso molecolare del permeante. In particolare, il contributo determinante sembra dato dal coefficiente di solubilità *S*, che aumenta, mentre il coefficiente di diffusione *D* diminuisce. Quest'ultimo andamento è probabilmente legato al fatto che l'aumento del volume molecolare del permeante richiede una maggiore mobilità della catena polimerica, affinché il permeante possa diffondere. In queste condizioni l'energia di attivazione del fenomeno di diffusione sarà maggiore e la probabilità che la molecola del permeante raggiunga quel valore risulterà bassa.

##### 4.1.8.2 Umidità relativa

Eventuali variazioni dell'umidità relativa possono influenzare non solo le caratteristiche chimico-fisiche del materiale, ma anche direttamente il fenomeno di trasmissione. Molto spes-

**Tabella 4.12** Variazione del coefficiente di permeabilità in un film di PVOH in funzione del peso molecolare del permeante

	<i>PM</i>	<i>PVS</i> (%)	<i>S</i> ( <i>bar</i> <sup>-1</sup> )	<i>D</i> ( <i>cm</i> <sup>2</sup> <i>s</i> <sup>-1</sup> )	<i>KP</i> ( <i>cm</i> <sup>2</sup> <i>bar</i> <sup>-1</sup> <i>s</i> <sup>-1</sup> )
Etere etilacetato	88,11	0,94	2,84E-05	2,62E-10	7,43E-15
Etere propionato	102,13	2,30	2,87E-05	2,56E-10	7,33E-15
Etere butirato	116,16	5,58	3,71E-05	1,99E-10	7,39E-15
Etere valerato	130,19	34,24	5,45E-05	1,69E-10	9,21E-15
Etere caproato	144,21	50,20	1,02E-04	1,23E-10	1,25E-14

PVS: pressione di vapore saturo; spessore del film 65 µm; concentrazione del permeante 50 µM; temperatura 25 °C; UR 0% (Elaborazione dati di Landois-Garza & Hotchkiss)

so, soprattutto nel caso dei vapori organici, l'interazione tra vapore acqueo e matrice permeata può causare una plasticizzazione del polimero, che a sua volta può modificare la permeabilità ai vapori. Inoltre, soprattutto ad alti valori di UR, non si deve prescindere da fenomeni di competizione per il polimero tra il permeante e le molecole d'acqua. Diventa quindi indispensabile conoscere il comportamento di ogni singolo permeante in termini di solubilità e di diffusione alle diverse umidità relative.

#### 4.1.8.3 Concentrazione del permeante

Nel caso dei VOC sono possibili interazioni di diversa natura e di notevole intensità tra la specie permeante e la matrice permeata. In questo caso la permeabilità dipende dalla pressione e, in generale, aumenta al crescere di quest'ultima; ciò risulta evidente dalla tabella 4.13, che riporta, a titolo d'esempio, i valori dei coefficienti di permeabilità, di diffusione e di solubilità di etil propionato in un film di PVOH.

Nel caso specifico dell'etil propionato il coefficiente di diffusione diminuisce linearmente all'aumentare della concentrazione, mentre il coefficiente di solubilità tende ad aumentare linearmente fino a valori della pressione di vapore saturo pari al 30%. Al di sopra di tali valori la crescita del coefficiente di solubilità non è lineare, ma sembra essere esponenziale, probabilmente a causa di fenomeni di plasticizzazione a carico del polimero. La combinazione tra l'incremento lineare della solubilità e il decremento lineare della diffusione a basse concentrazioni di permeante dà luogo a un aumento lineare della permeabilità.

In letteratura sono presenti numerosi dati relativi alla permeabilità di film plastici monostrato (tabella 4.14), ma sono invece riportate poche informazioni in merito alle modalità di

**Tabella 4.13** Variazione del coefficiente di permeabilità in un film di PVOH in funzione della concentrazione di permeante etil propionato\*

Concentrazione ( $\mu M$ )	PVS (%)	S ( $bar^{-1}$ )	D ( $cm^2 s^{-1}$ )	KP ( $cm^2 bar^{-1} s^{-1}$ )
297	0,94	2,84E-05	2,61875E-10	7,43E-15
353	2,30	2,87E-05	2,55487E-10	7,33E-15
705	5,58	3,71E-05	1,99524E-10	7,39E-15
929	34,24	5,45E-05	1,68951E-10	9,21E-15
1218	50,20	1,02E-04	1,23235E-10	1,25E-14

\* PVS: pressione di vapore saturo; spessore del film 21  $\mu m$ ; temperatura 25 °C; UR 0% (Elaborazione dati di Landois-Garza & Hotchkiss)

**Tabella 4.14** Permeabilità al D-limonene di comuni polimeri plastici monostrato

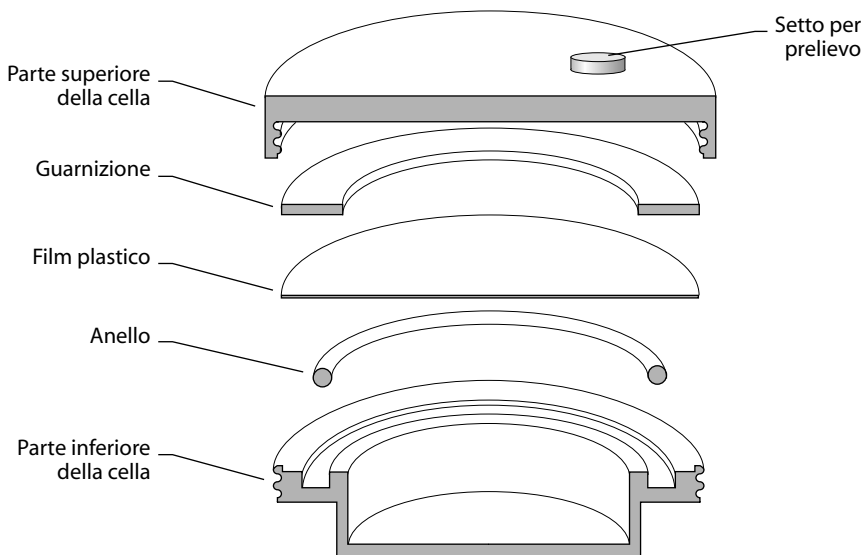
Polimero	S ( $bar^{-1}$ )	D ( $cm^2 s^{-1}$ )	KP ( $cm^2 bar^{-1} s^{-1}$ )
HDPE	2,40E-05	7,00E-10	1,68E-14
PP	2,80E-03	4,00E-10	1,12E-12
Saran	1,00E-04	8,80E-13	8,80E-17
EVOH (44% etilene)	1,50E-05	3,20E-12	4,80E-17

misura. Infatti, le numerose variabili che influenzano la velocità di permeazione di un composto organico volatile attraverso un materiale plastico polimerico rendono difficile la misurazione di tale grandezza causando, talvolta, difficoltà nella comparazione dei dati. Esistono svariate tecniche per la misura della permeabilità ai vapori organici; in questo paragrafo sono riportati i principi di base di due tra i metodi più utilizzati.

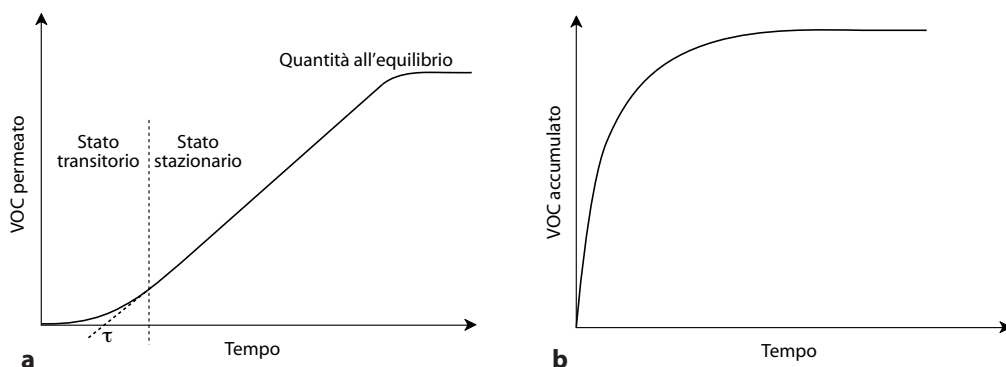
#### 4.1.8.4 Metodo quasi-isostatico

Tale metodo si basa sui principi già descritti nel paragrafo 4.1.6.3 per i gas permanenti e prevede l'impiego di celle costituite da due camere separate dal film (figura 4.17). Il metodo consiste nell'analizzare, generalmente tramite tecniche gascromatografiche, la quantità di aroma che attraversa un film plastico in una cella di permeazione mantenuta a temperatura costante e a pressione atmosferica. La sorgente di permeante è posta direttamente all'interno della parte inferiore della cella, quindi la cella di diffusione viene assemblata e sigillata comprimendo il film tra due guarnizioni. Una volta avvitata la parte superiore della cella, si ottiene una superficie permeabile nota e costante per tutte le prove del film test. Le molecole di aroma che permeano seguono le fasi tipiche del meccanismo della permeazione: sono prima adsorbite sulla superficie del film esposto, poi diffondono attraverso il polimero e, infine, vengono desorbite nel compartimento superiore, cioè a concentrazione più bassa. Da questo compartimento l'aroma può essere manualmente prelevato a intervalli di tempo costanti e analizzato per via gascromatografica oppure può essere automaticamente trasportato al sistema di analisi per mezzo di un gas di trasporto.

Riportando in grafico il flusso di permeante in funzione del tempo si ottiene una curva (figura 4.18a) che consente di studiare la cinetica della permeazione. L'analisi del cambiamento nel tempo della concentrazione nel compartimento superiore permette, infatti, di tracciare



**Figura 4.17** Cella per la valutazione della permeabilità agli aromi mediante metodo quasi-isostatico con prelievo manuale.



**Figura 4.18** Variazione nel tempo della quantità di VOC permeata con il metodo quasi-isostatico (a) e della quantità di VOC accumulata nel campione con il metodo gravimetrico (b).

re dei profili di permeazione, a partire dai quali è possibile calcolare il coefficiente di permeabilità ( $KP$ ) e quello di diffusione e di dedurre, da questi, il coefficiente di solubilità.

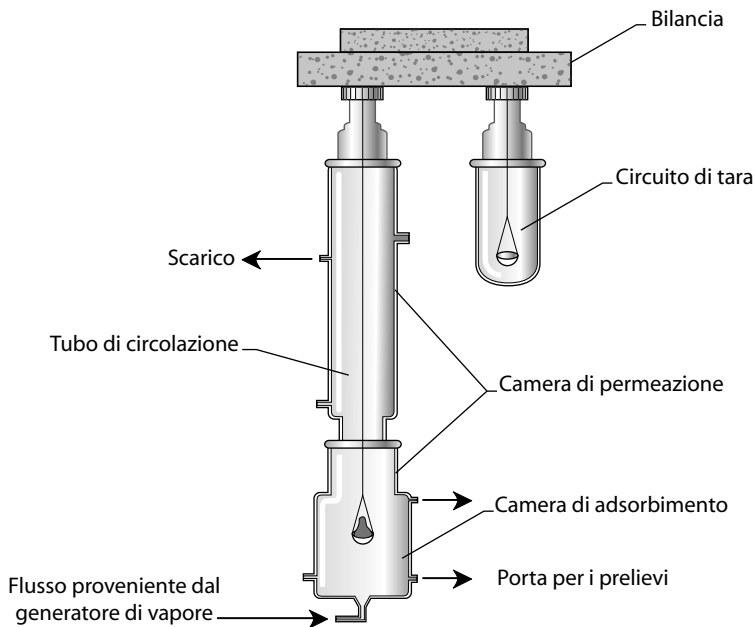
Considerando solo il tratto a pendenza costante di queste curve è possibile interpolare i punti e ottenere l'equazione della retta la cui intersezione con l'asse delle ascisse darà il tempo di ritardo o lag time, dal quale si potrà stimare il coefficiente di diffusione tramite l'equazione 4.4 o altre riportate in letteratura. Considerando invece il valore medio relativo alla quantità di VOC all'equilibrio, è possibile conoscere il quantitativo di vapore organico permeato  $Q$ . Il coefficiente di permeabilità è poi calcolato attraverso l'equazione 4.9, mentre il coefficiente di solubilità viene stimato utilizzando la formula  $S = KP/D$ , ossia ricavandolo dal rapporto tra i valori ottenuti precedentemente.

#### 4.1.8.5 Metodo gravimetrico

La peculiarità di questo metodo (Hernandez-Munoz et al., 1999) è l'impiego di una microbilancia elettronica per determinare la variazione in peso del campione di film plastico. Il piatto della bilancia e il provino si trovano all'interno di un ambiente chiuso che costituisce una camera di permeazione nella quale, dopo aver fatto fluire azoto per eliminare eventuali composti volatili presenti, viene immesso un flusso costante di vapore organico (figura 4.19). Il vapore organico è generato per gorgogliamento di azoto in recipienti contenenti la fonte organica in fase liquida e successivamente miscelato con azoto puro fino a ottenere la concentrazione desiderata. Nel corso dell'analisi, e fino al raggiungimento di una fase di equilibrio, a intervalli regolari si registra la massa del campione, precedentemente pesato, per valutare l'adsorbimento del vapore organico.

Le misurazioni prevedono che all'interno della camera di permeazione vengano mantenute costanti sia la temperatura sia la tensione del vapore. Anche in questo caso, l'analisi delle curve di adsorbimento permette di tracciare dei profili di permeazione, a partire dai quali è possibile calcolare il coefficiente di diffusione ( $D$ ) e di solubilità ( $S$ ) e, di conseguenza, il coefficiente di permeabilità  $KP$ .

Al termine di ogni prova di adsorbimento, per ciascun film possono essere costruiti grafici che mostrano la massa di VOC adsorbita dal provino in funzione del tempo (vedi la fi-



**Figura 4.19** Rappresentazione schematica di un metodo gravimetrico.

gura 4.18b). In generale, le curve di adsorbimento esprimono graficamente un fenomeno di saturazione. Nella fase iniziale, rappresentata dal tratto lineare con pendenza elevata, si osserva un rapido incremento della massa di vapore adsorbita dal film. In seguito, la pendenza della curva diminuisce, fino ad annullarsi: questo corrisponde a un rallentamento del fenomeno di adsorbimento e, con il trascorrere del tempo, al raggiungimento di una situazione d'equilibrio tra il vapore del composto organico in cui il provino è immerso e il VOC adsorbito sulla superficie del film. Questa condizione, in cui il numero di molecole di VOC adsorbite non varia nel tempo, viene definita stato stazionario e corrisponde al tratto orizzontale delle curve di adsorbimento.

Dal tratto di curva con pendenza variabile è possibile stimare il coefficiente di diffusione del fenomeno, applicando opportune soluzioni matematiche della seconda legge di Fick (equazione 4.3) che descrive la diffusione monodirezionale in regime non stazionario.

Oltre al coefficiente di diffusione, le prove di adsorbimento gravimetrico consentono di stimare la costante di solubilità di un vapore organico in un film plastico per mezzo dell'equazione:

$$S = M_{\infty} \rho M_c^{-1} p^{-1}$$

dove:  $M_{\infty}$  è la massa del campione all'equilibrio;  $M_c$  è la massa del campione prima dell'analisi;  $\rho$  è la densità del campione;  $p$  è la tensione di vapore a 25 °C. Pertanto, dopo aver calcolato il coefficiente di diffusione e quello di solubilità, attraverso il loro prodotto è possibile ricavare il coefficiente di permeabilità  $KP$ .

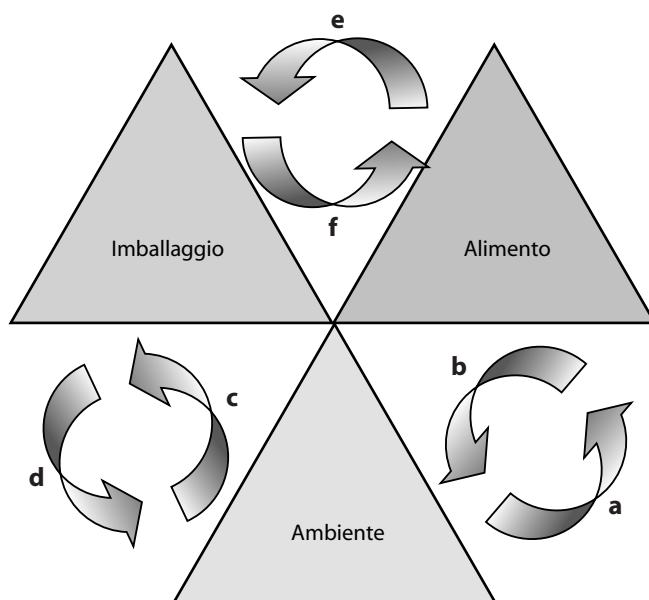
## 4.2 Migrazione e altri fenomeni di trasporto di massa

La trattazione della permeazione di gas e vapori attraverso lo spessore dei materiali di confezionamento (par. 4.1) non esaurisce sicuramente il vasto tema dei fenomeni di trasporto di massa che interessano gli imballaggi per alimenti. Persino più importanti, almeno dal punto di vista della sicurezza alimentare, sono quei fenomeni di trasporto che interessano l'interfaccia alimento/imballaggio e che possono riguardare il trasferimento di sostanze dall'imballaggio all'alimento (migrazione o cessione) o dall'alimento all'imballaggio, eventi di assorbimento/adsorbimento, spesso indicati con il termine inglese *scalping*.

### 4.2.1 Fenomeni di interazione

Possono essere definiti *interazioni* fenomeni dai meccanismi anche profondamente diversi, quali assorbimenti di sostanze volatili, trasmissione di gas e vapori, reazioni all'interfaccia (come la corrosione), trasferimenti di massa (migrazioni, contaminazioni) e fenomeni biologici come l'ammuffimento o gli attacchi entomologici. Tutti questi eventi hanno in comune i seguenti elementi: avvengono all'interfaccia tra due fasi fisicamente distinte, determinano uno scambio di materia e possono avere effetti rilevanti sull'integrità e sulla qualità dei componenti interessati.

Il sistema food packaging è, di fatto, un sistema a tre componenti o fasi: alimento/imballaggio/ambiente (figura 4.20); ciascuno di questi componenti può entrare in relazione con ciascun altro, dando luogo a qualche fenomeno di interazione. Considerando le tre interfacce e il verso dei possibili fenomeni di trasferimento di massa, è possibile classificare diversi tipi di interazione:



**Figura 4.20** Possibili interazioni tra i tre costituenti che fanno parte del complesso sistema alimento/imballaggio/ambiente.

- a. dall'ambiente all'alimento (per esempio una contaminazione chimica o biologica);
- b. dall'alimento all'ambiente (per esempio, la perdita di aromi);
- c. dall'ambiente all'imballaggio (luce, aria, micro- e macrorganismi possono pregiudicare le prestazioni della confezione);
- d. dall'imballaggio all'ambiente (potrebbero rientrare in questa definizione tutte le problematiche di smaltimento dei rifiuti di imballaggio);
- e. dall'alimento all'imballaggio, detta anche "migrazione negativa";
- f. dall'imballaggio all'alimento, detta migrazione o cessione.

Non vi è dubbio che le forme di interazione che riguardano l'interfaccia alimento/ambiente siano le più pericolose sia per l'igiene dei prodotti alimentari sia per la salvaguardia delle loro caratteristiche sensoriali; infatti lo sviluppo delle tecniche di confezionamento è dovuto principalmente all'esigenza di evitare questi possibili fenomeni di interazione e di perdita di qualità. È altrettanto indubbio, tuttavia, che è l'ultimo fenomeno di interazione (dall'imballaggio all'alimento) quello che preoccupa maggiormente il consumatore e il legislatore e che tale fenomeno è diventato più frequente e preoccupante per l'impiego sempre maggiore di materiali sintetici e meno inerti. In tutti i casi, sia che si tratti della cessione di sostanze fenoliche dal legno delle botti al vino, sia che si tratti della cessione di un additivo di un materiale plastico a un alimento, il fenomeno è sostanzialmente analogo: un trasferimento di massa che segue le leggi della diffusione. La migrazione è, infatti, un evento legato alle proprietà diffusionali e alle proprietà solventi sia del materiale sia della fase a contatto.

Secondo alcuni autori, per migrazione dovrebbe intendersi qualsiasi trasferimento di massa, da un materiale all'alimento, attraverso fenomeni submicroscopici (Katan, 1996). Tale definizione porta a indicare come fenomeni di migrazione molti eventi di contaminazione alimentare, compresi quelli legati a eventi corrosivi o abrasivi e a contaminazioni microbiche. Secondo altri autori, il termine migrazione sarebbe invece da attribuire solo ai fenomeni descrivibili attraverso le leggi della diffusione. Quest'ultima è l'interpretazione che viene adottata in questo testo, nel quale si utilizzerà invece la parola *cessione* per indicare altri fenomeni di contaminazione dell'alimento da parte dell'imballaggio, quali quelli che possono corrispondere alla corrosione dei metalli, all'abrasione dei materiali ceramici o alla disgregazione di quelli cellulosici. Il termine migrazione, in definitiva, è qui impiegato per descrivere solamente i fenomeni diffusionali, che interessano quasi esclusivamente le materie plastiche.

#### **4.2.2 Potenziali migranti**

Le sostanze che possono trasferirsi dalle materie plastiche agli alimenti possono essere classificate in tre categorie fondamentali.

*Sostanze intenzionalmente aggiunte.* Le principali sono rappresentate dagli additivi: sostanze aggiunte al materiale per modificarne le caratteristiche o promuovere una particolare funzione. Per quanto riguarda le materie plastiche, esse costituiscono una classe di sostanze veramente numerosa ed eterogenea e spesso vi è poca affinità tra il potenziale migrante e la matrice polimerica nella quale l'additivo è disperso. Rientrano in questa categoria gli stabilizzanti al calore, gli stabilizzanti alla luce, i plastificanti, i lubrificanti, gli agenti antiscivolo, quelli scivolanti, gli antiossidanti, le cariche, i pigmenti, gli agenti rigonfianti, gli agenti antistatici e gli additivi *antifog* (antiappannanti). Alcuni di questi esplicano la loro azione nella massa del polimero ed è quindi opportuno che siano uniformemente distribuiti nel mezzo. Altri, invece, sono aggiunti per agire all'interfaccia (con l'ambiente o con l'alimento) e quin-

di è auspicabile una loro elevata mobilità nel polimero per garantirne un'adeguata concentrazione dove più è utile la loro presenza. Gli additivi antistatici, per esempio, devono evitare l'adesione di polvere sulla superficie, mentre quelli antifog devono impedire la microcondensazione dell'acqua sulla superficie e svolgono la loro specifica funzione all'interfaccia, alimento/imballaggio o imballaggio/ambiente.

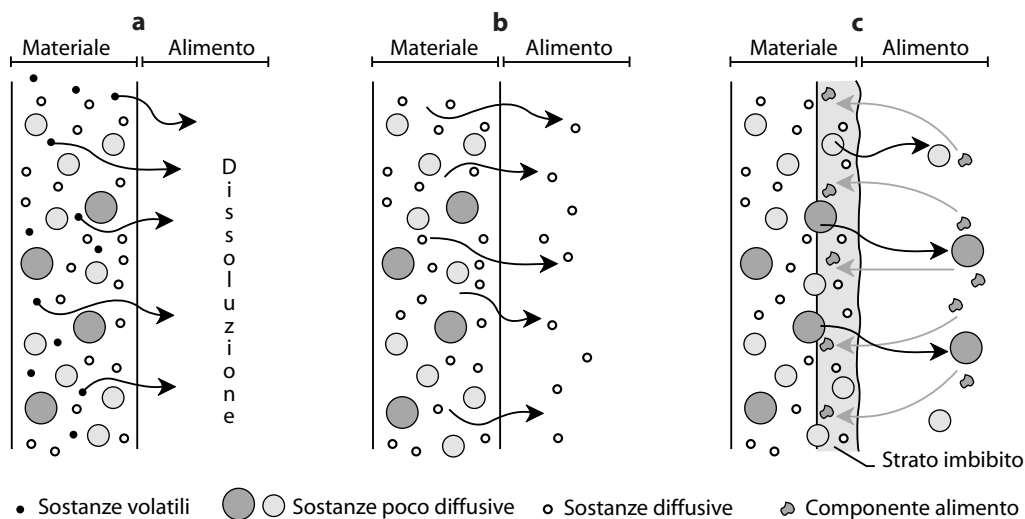
**Residui.** Le sostanze impiegate nelle operazioni di polimerizzazione, di produzione o di trasformazione (monomeri, catalizzatori, solventi, adesivi ecc.) possono residuare nel materiale finito, se il processo di produzione non le allontana completamente, e dare luogo a fenomeni di migrazione.

**Prodotti di neo formazione.** Sostanze che si originano dalla decomposizione spontanea dei materiali nel tempo o durante le operazioni di trasformazione in manufatto o che derivano da reazioni tra i costituenti del materiale o degli additivi.

L'ultima categoria di potenziali migranti comprende le sostanze meno conosciute e dà quindi luogo ai problemi di contaminazione più difficili da risolvere e prevenire. Per esse, si impiega, sempre più comunemente, l'espressione "sostanze non intenzionalmente aggiunte" (NIAS, *non intentionally added substances*).

### 4.2.3 Meccanismi della migrazione

Il fenomeno di trasferimento dall'imballaggio all'alimento avviene con modalità diverse – in funzione delle proprietà del migrante, della matrice che lo contiene e della fase a contatto – che sono state classificate in vario modo. Facendo riferimento in particolare ad alcune caratteristiche del migrante, si possono, in modo schematico, descrivere tre modi di migrazione. **Migrazione spontanea.** Riguarda il trasferimento di migranti volatili ed è il tipico meccanismo dell'assunzione di odori estranei (di plastica, di cartone, di chimico ecc.) da parte del-



**Figura 4.21** Meccanismi di migrazione nell'alimento. **a:** migrazione spontanea di sostanze volatili; **b:** migrazione per contatto di sostanze molto diffuse; **c:** migrazione per contatto di sostanze poco diffuse, dopo imbibizione del materiale.



l'alimento confezionato, ma anche della migrazione di alcuni importanti monomeri (cloruro di vinile ed etilene). Il fenomeno della migrazione può interessare entrambe le facce dell'imballaggio (verso l'alimento e verso l'ambiente) e non richiede un contatto tra materiale e alimento per la possibilità del migrante di trasferirsi in fase gassosa. L'entità della contaminazione alimentare è determinata dalla temperatura, dalla velocità di diffusione nel mezzo e dalla solubilità del migrante nell'alimento.

*Migrazione per contatto di sostanze diffusive.* In questo caso si considerano migranti solubili nell'alimento ma non volatili. Affinché la sostanza si trasferisca nell'alimento sarà sempre necessario un contatto tra le due fasi, ma il fenomeno procede abbastanza velocemente perché i migranti considerati hanno elevati coefficienti di diffusione e si possono considerare sempre presenti all'interfaccia. È il tipico meccanismo di migrazione degli additivi anti-statici e antifog, quando tali additivi sono aggiunti in massa nel polimero.

*Migrazione per contatto di sostanze poco diffusive.* Nel caso di sostanze poco diffusive, affinché si verifichi contaminazione essa dovrà essere preceduta da una migrazione negativa: un componente dell'alimento migra nell'imballaggio (frequentemente la componente grassa) e nello strato del materiale modificato, spesso rigonfiato dall'assorbimento, la diffusività aumenta consentendo il trasferimento di massa. (figura 4.21).

#### 4.2.4 Modelli di previsione della migrazione

Esistono diverse procedure sperimentali per valutare il rischio e per misurare l'entità di un fenomeno di migrazione dall'imballaggio all'alimento; ad alcune di queste si farà riferimento nei prossimi paragrafi in relazione, in particolare, alle norme di legge e alla valutazione del potenziale danno organolettico. Una questione che si pone sempre più spesso, tuttavia, riguarda la possibilità di prevedere il fenomeno della migrazione e, quindi, di descriverlo accuratamente attraverso modelli matematici che consentano anche di stimare l'effetto di possibili variabili.

La previsione della migrazione è la possibilità di conoscere a priori l'entità e/o la dinamica della migrazione di una sostanza, da un materiale a una fase a contatto, note alcune informazioni di base e attraverso un modello affidabile: i modelli possono essere stocastici, in grado cioè di valutare anche gli effetti di componenti casuali, o deterministici, che descrivono fenomeni nei quali la componente accidentale non è presente o non viene valutata. Quelli che si utilizzano più comunemente sono i modelli deterministici che consentono di ottenere prudenzialmente una sovrastima della possibile contaminazione (approccio del *worst case*, caso peggiore) e ad alcuni di questi si farà riferimento nel seguito. Per stimare a priori la concentrazione di un migrante che può essere ceduto all'alimento si possono considerare approcci con un diverso grado di approssimazione e, naturalmente, differente complessità di calcolo, come quelli presentati di seguito.

*Migrazione totale a tempo infinito.* In molti casi, senza considerare la dinamica della migrazione nel tempo, può essere sufficiente stimare la massima contaminazione possibile in una data situazione di contatto alimento/imballaggio: si tratta di un approccio preliminare al problema, per valutare in modo prudenziale il rischio di superare una soglia massima, fissata per legge o corrispondente a limiti di tossicità o di contaminazione sensoriale. Il problema può, quindi, essere affrontato ipotizzando una migrazione completa e totale, quale può verificarsi per un tempo di contatto infinito, e senza che avvengano fenomeni di decomposizione o trasformazione del migrante: si tratta evidentemente di un caso limite, poiché nella realtà non avverrà mai un trasferimento totale del migrante e solo nella direzione dell'alimento.

Siano:

$C_{p,0}$  = concentrazione del migrante nel packaging prima del contatto (massa/volume);

$c_{p,0}$  = concentrazione del migrante nel packaging prima del contatto (massa/massa);

$C_{F,\infty}$  = concentrazione del migrante nell'alimento a tempo infinito (massa/volume);

$c_{F,\infty}$  = concentrazione del migrante nell'alimento a tempo infinito (massa/massa);

$m_{p,0}$  = massa del migrante nell'imballaggio prima del contatto;

$m_{F,\infty}$  = massa del migrante nell'alimento a tempo infinito;

$V_F, V_p$  = volume dell'alimento e volume dell'imballaggio (superficie di contatto del materiale per lo spessore);

$M_F, M_p$  = massa dell'alimento e massa dell'imballaggio;

$\rho_F, \rho_p$  = densità dell'alimento e dell'imballaggio;

$A$  = rapporto  $V_F/V_p$

$a$  = rapporto  $M_F/M_p = V_F \rho_F/V_p \rho_p$

Al tempo zero, prima che avvenga l'interazione, varrà la seguente relazione:

$$C_{p,0} = \frac{m_{p,0}}{V_p} \quad \text{per cui: } m_{p,0} = C_{p,0} V_p$$

completata la migrazione si potrà scrivere:

$$C_{F,\infty} = \frac{m_{F,\infty}}{V_F} \quad \text{per cui: } m_{F,\infty} = C_{F,\infty} V_F$$

ammettendo che la migrazione sia completa, ossia che tutto il migrante si sia trasferito nell'alimento:

$$m_{p,0} = m_{F,\infty}$$

sarà quindi:

$$m_{F,\infty} = C_{F,\infty} V_F = C_{p,0} V_p$$

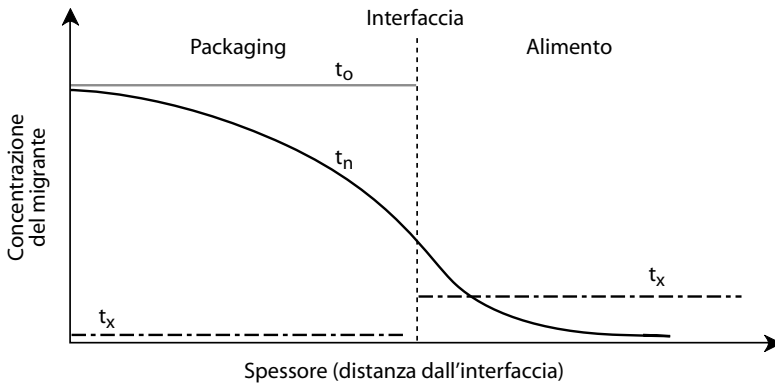
$$C_{F,\infty} = C_{p,0} \frac{V_p}{V_F} \quad (4.23)$$

Poiché  $A = V_F/V_p$  e  $a = M_F/M_p = V_F \rho_F/V_p \rho_p$

$$C_{F,\infty} = \frac{C_{p,0}}{A} \quad (4.24)$$

$$c_{F,\infty} = \frac{c_{p,0}}{a} \quad (4.25)$$

Le due soluzioni finali (4.24 e 4.25) sono solo teoriche, poiché è inverosimile che tutto il migrante si trasferisca nell'alimento; esse però indicano concentrazioni che non possono essere superate, quindi possono essere di grande utilità e guidare nella comprensione del rischio associato a una determinata situazione di contatto. La situazione rappresentata da que-



**Figura 4.22** Rappresentazione grafica del modello di migrazione totale, a tempo infinito.

**Tabella 4.15** Esempi di valori reali di  $A$  e  $a$  per alcuni prodotti confezionati

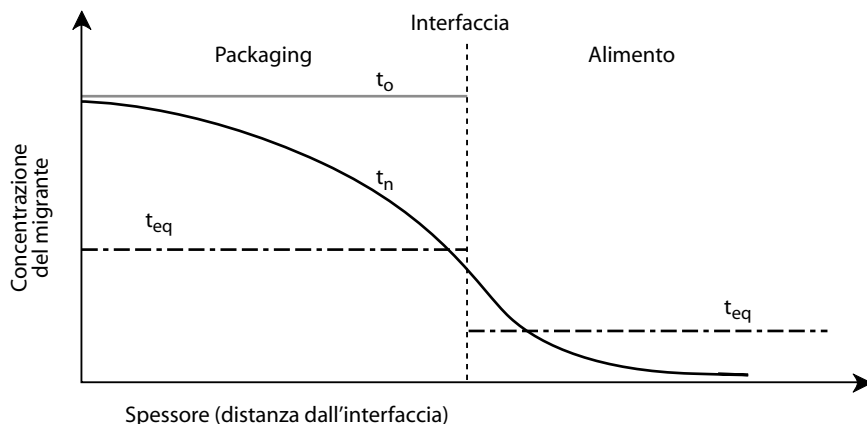
	$V_F$	$V_P$	$M_F$	$M_P$	$A$ ( $V_F/V_P$ )	$a$ ( $M_F/M_P$ )
Brik tè	140	0,85	125	3,71	164	34
Brik tè	1.116	2,04	1.000	9,50	547	105
Busta snack	25	0,46	24	1,30	54	19
Busta snack	101	1,34	100	3,35	76	30
Monoporzione biscotti	74	0,22	32	0,75	344	43
Monoporzione biscotti	432	0,57	100	1,73	757	58
Brik latte	500	6,43	508	20,07	78	25
Brik latte	1.000	11,26	1.034	30,47	89	34
Brik besciamella	200	4,84	203	9,19	41	22
Brik besciamella	500	3,58	508	17,51	140	29
Bottiglia acqua PET	500	23,23	500	31,36	22	16
Bottiglia acqua PET	2.000	57,78	2.000	78,00	35	26

$V_F$  e  $M_F$  = volume ( $\text{cm}^3$ ) e massa (g) dell'alimento;  $V_P$  e  $M_P$  volume ( $\text{cm}^3$ ) e massa (g) della confezione

sto modello semplificato di previsione della migrazione corrisponde alla migrazione completa su di un solo lato del materiale, quale quella illustrata in figura 4.22. I rapporti  $A$  e  $a$ , al denominatore nelle soluzioni 4.24 e 4.25, evidenziano in modo efficace come sia opportuno che nelle reali situazioni di confezionamento essi assumano alti valori, in altre parole che sia minimizzato l'imballaggio rispetto al contenuto, per garantire la minima concentrazione possibile del migrante nell'alimento.  $A$  e  $a$  possono essere considerati fattori di riduzione del rischio di migrazione; la tabella 4.15 riporta degli esempi di valori reali di tali parametri.

Il valore di questi rapporti è ovviamente determinato anche dalla forma del contenitore utilizzato: quanto più questa è simmetrica, tanto più elevati risulteranno  $A$  e  $a$ , e tanto maggiore sarà il volume di alimento condizionato per unità di volume dell'imballaggio.

**Migrazione all'equilibrio.** Nella maggior parte dei casi la migrazione non sarà completa, ma si arresterà (come mostra la figura 4.23) raggiunto un equilibrio determinato dal coefficiente di ripartizione  $K_{PF}$ , che rappresenta l'affinità dell'alimento verso i potenziali migranti; più



**Figura 4.23** Rappresentazione grafica del modello della migrazione all'equilibrio.

esattamente  $K_{PF}$  vale il rapporto delle concentrazioni all'equilibrio del migrante nel packaging e nell'alimento:

$$K_{PF} = C_{P,eq}/C_{F,eq} = c_{P,eq} \rho_P / c_{F,eq} \rho_F$$

Anche in questo caso è possibile ricavare una semplice soluzione di previsione della massima entità della migrazione di una sostanza di cui si conosca la concentrazione iniziale nel packaging ( $C_{p,0}$  o  $c_{p,0}$ ) e supponendo ancora che la migrazione avvenga solo verso l'alimento e che non vi sia degradazione del migrante. La massa  $m$  del migrante resterà pertanto costante e si potrà scrivere un'uguale relazione per definirla a qualsiasi tempo ( $t_1, t_2, \dots, t_n$ ):

$$\begin{aligned} C_{p,0} V_p &= m \\ C_{p,t_1} V_p + C_{F,t_1} V_F &= m \\ C_{p,t_n} V_p + C_{F,t_n} V_F &= m \\ C_{p,eq} V_p + C_{F,eq} V_F &= m \end{aligned} \quad (4.26)$$

per definizione:

$$K_{PF} = \frac{C_{P,eq}}{C_{F,eq}} \quad \text{per cui: } C_{P,eq} = C_{F,eq} K_{PF}$$

sostituendo  $m$  e  $C_{P,eq}$  nella 4.26

$$C_{F,eq} K_{PF} V_p + C_{F,eq} V_F = C_{p,0} V_p$$

raccogliendo  $C_{F,eq}$

$$C_{F,eq} (V_F + V_p K_{PF}) = C_{p,0} V_p$$

e dividendo per  $V_p$  si ottiene:

$$C_{F,eq} \left( \frac{V_F}{V_p} + K_{PF} \right) = C_{p,0}$$

oppure:

$$C_{F,eq} = \frac{C_{p,0}}{A + K_{PF}} \quad (4.27)$$

È dunque possibile, ancora una volta, avere una stima prudenziale della massima contaminazione possibile conoscendo la concentrazione iniziale del migrante presente nell'imballaggio, il coefficiente di ripartizione e misurando i volumi del packaging e dell'alimento a contatto. La soluzione 4.27 non potrà mai essere superiore a quella ottenuta dalla 4.24, ma risulterà ben più attendibile. Se il rapporto  $A$  è pari a 20, come verosimilmente accade in una bottiglia di plastica da un litro, e  $K_{PF}$  è nell'ordine di  $10^{-4}$  (come è per numerosi additivi), il rapporto tra la concentrazione iniziale del possibile migrante nell'imballaggio e quella massima possibile nell'alimento ( $C_{p,0}/C_{F,eq}$ ) vale 200 000.

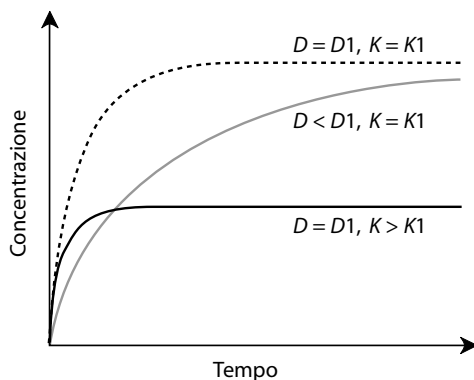
*Migrazione secondo le leggi della diffusione.* Nei casi reali la quantità migrata sarà quasi sempre inferiore a quella stimabile con le approssimazioni considerate in precedenza, perché i tempi di contatto non conducono necessariamente all'equilibrio il fenomeno della diffusione. Il successivo passo per una descrizione quantitativa più accurata del fenomeno richiede quindi una rappresentazione dinamica, in funzione del tempo, dell'evento di migrazione. Sono stati studiati e proposti numerosi modelli capaci di rappresentare il trasporto di materia rispetto al tempo e tutti si rifanno alle leggi della diffusione; il primo in ordine di tempo risale al 1966 ed è dovuto a due autori italiani, Garlanda e Masoero. Sebbene sia stato dimostrato che la migrazione dagli imballaggi agli alimenti non segua sempre le classiche leggi della diffusione di Fick, i modelli più conosciuti (la cui trattazione matematica è disponibile in letteratura e in molte delle letture consigliate alla fine di questo capitolo) si basano sulla seconda legge di Fick già presentata nel paragrafo precedente, descrivendo la diffusione monodirezionale in regime non stazionario ( $dc/dt$  diverso da 0) e considerando la migrazione in un polimero allo stato gommoso (a temperatura superiore a  $T_g$ ). Le condizioni limite e di equilibrio utilizzate per risolvere l'equazione si basano, generalmente, sui seguenti presupposti:

- il migrante è uniformemente distribuito nel polimero;
- il coefficiente di diffusione è costante e dipende solo dalla temperatura;
- l'alimento è liquido e il migrante vi è uniformemente distribuito;
- il coefficiente di trasferimento di massa all'interfaccia alimento/polimero è infinito;
- non vi è resistenza alla distribuzione uniforme del migrante nell'alimento.

Anche queste condizioni conducono a sovrastime prudenziali del fenomeno di migrazione.

Uno dei modelli più accreditati, basato sulla seconda legge di Fick e implementato in programmi di calcolo reperibili in commercio, è quello proposto da Piringer et al.:

$$\frac{m_{F,t}}{S} = 0,1 C_{p,0} \rho_P L_P \left( \frac{\alpha}{1 + \alpha} \right) \left( 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1 + \alpha)}{1 + \alpha + \alpha^2 q_n^2} \right) \exp \left( -D + \frac{q_n^2}{L_P^2} \right) \quad (4.28)$$



**Figura 4.24** Effetto dei coefficienti di diffusione ( $D$ ) e di ripartizione ( $K$ ) sull'evoluzione nel tempo della migrazione.

dove:

$D$  = coefficiente di diffusione del migrante nel polimero;

$S$  = superficie di contatto;

$L_p$  = spessore del materiale a contatto;

$\alpha = A/K_{PF}$

$q_n$  = soluzioni diverse da zero e positive dell'equazione:  $\tan q_n = -\alpha q_n$

Da quanto fin qui detto appare chiaro che, oltre alla geometria del packaging e al rapporto alimento/imballaggio, una grande importanza nella regolazione del fenomeno della migrazione è da ascrivere a due coefficienti propri del sistema in esame, quello di diffusione ( $D$ ) e quello di ripartizione ( $K_{PF}$ ). Come appare evidente dalla figura 4.24, il primo può condizionare la dinamica del processo, ma poco o nulla la sua entità, mentre il secondo non influenza la velocità di migrazione, ma può regolare la quantità migrata all'equilibrio.

La determinazione sperimentale di questi due coefficienti non è sempre agevole ma, almeno per  $D$ , esistono modelli di stima previsionale per diversi polimeri, sulla base del peso molecolare del possibile migrante e della temperatura (Piringer, Baner, 2000). Alcuni valori di  $D$  per possibili migranti sono riportati nella tabella 4.16. L'influenza della temperatura sulla migrazione è naturalmente molto forte, come per qualsiasi fenomeno di diffusione, e si ritie-

**Tabella 4.16** Valori indicativi del coefficiente di diffusione di potenziali migranti in vari polimeri

<b>Specie diffondente</b>	<b>Matrice diffusiva</b>	<b><math>D</math> (<math>\text{cm}^2 \text{s}^{-1}</math>)</b>
D-limonene (25 °C)	HDPE	$7,0 \times 10^{-10}$
Metil salicilato (25 °C)	LDPE	$6,0 \times 10^{-9}$
Acetato di etile (25 °C)	PVOH	$1,6 \times 10^{-9}$
Vanillina (25 °C)	OPP	$1,5 \times 10^{-14}$
Stirene (40 °C)	HIPS	$3,0 \times 10^{-13}$
BHT (49 °C)	HIPS	$0,3 \times 10^{-13}$

Dati tratti da: Baner et al., 1994; Brown, 1992

ne che la legge di Arrhenius (4.10) la descriva efficacemente. Per tempi di contatto relativamente brevi, in condizioni in cui la massa migrata non superi il 60% della quantità migrabile all'equilibrio ( $m_{F,t}/m_{F,eq} < 0,6$ ), l'equazione 4.28 si può semplificare, ottenendo:

$$m_{F,t} = m_{F,eq} \frac{2}{\ell_P} \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{0,5} \quad (4.29)$$

Ovviamente il valore di  $m_{F,eq}$  non è sempre noto e la 4.29, può essere prudenzialmente convertita nella 4.30, ammettendo un trasferimento pressoché completo del migrante, per cui  $m_{F,eq} = m_{P,0}$

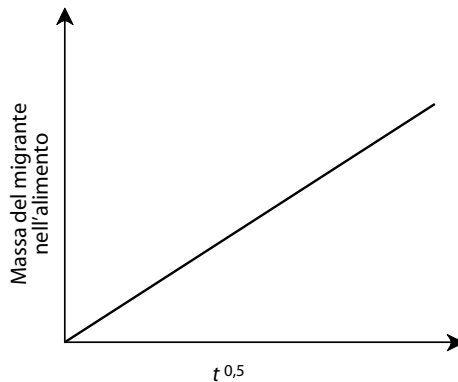
$$m_{F,t} = m_{P,0} \frac{2}{\ell_P} \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{0,5} \quad (4.30)$$

Le equazioni 4.29 e 4.30 giustificano, per tempi di contatto brevi, un'ulteriore semplificazione del modello dinamico di migrazione di una sostanza a temperatura costante, quale quello della 4.31, nella quale tutte le costanti del sistema (spessore,  $D$ ,  $m_{P,0}$  e  $\pi$ ) sono raggruppate in un'unica costante di migrazione ( $K_M$ ):

$$m_{F,t} = K_M (t)^{0,5} \quad (4.31)$$

In altre parole la massa migrata nell'alimento al tempo  $t$  è, attraverso una costante  $K_M$  (che comprende il coefficiente di diffusione, lo spessore del materiale, la quantità presente in origine nell'imballaggio), proporzionale alla radice quadrata del tempo di contatto; ciò significa che la velocità del fenomeno sarà elevata all'inizio, ma diminuirà rapidamente e che è possibile rappresentare la migrazione con una retta passante per l'origine in un diagramma  $m_{F,t}$  verso  $t^{0,5}$  (figura 4.25). L'equazione 4.31, in modo approssimato e nei casi in cui la migrazione è rapida, si presta a una stima previsionale della migrazione a un qualsiasi tempo di contatto ( $m_{F,t_x}$ ) conoscendo il valore effettivo della migrazione a un dato tempo precedente ( $m_{F,t_i}$ ). Infatti si potrà sempre scrivere:

$$m_{F,t_x} = (t_x)^{0,5} \frac{m_{F,t_i}}{(t_i)^{0,5}} \quad (4.32)$$



**Figura 4.25** Relazione tra massa migrata nell'alimento al tempo  $t$  e radice quadrata del tempo.

### 4.3 Idoneità alimentare e legislazione

Per le numerose e diverse funzioni richieste a un imballaggio alimentare, non è facile definire con un'unica espressione ciò che deve intendersi come sua idoneità. Un'opportuna distinzione deve essere sicuramente operata tra il concetto di *idoneità funzionale* e quello di *idoneità alimentare*.

Per idoneità funzionale si intende la capacità di un contenitore o di un materiale di garantire la conservazione richiesta per il prodotto, di offrire un'immagine gradevole o accattivante e di resistere alle normali condizioni di trasporto o di impiego. Queste capacità possono essere valutate pienamente solo dall'utilizzatore finale del packaging, quindi dall'industria alimentare che, pertanto, deve assumersi la responsabilità dell'idoneità funzionale dell'imballaggio e condurre il suo accertamento in modo obiettivo, valutando le proprietà fisiche e chimiche del materiale e correlandole alle esigenze del prodotto.

L'idoneità alimentare, per contro, riguarda fundamentalmente la sicurezza del materiale destinato a entrare in contatto con gli alimenti, che non devono subire modificazioni o contaminazioni, siano queste di natura chimica, microbiologica o sensoriale.

Una preventiva garanzia in questo senso può essere fornita solo dal produttore dell'imballaggio e dal fornitore delle materie prime necessarie per la sua preparazione.

Pur considerando ogni possibile forma di interazione tra gli alimenti e i materiali a contatto (MCA, materiali a contatto con alimenti o FCM, *food contact materials*), la materia dell'idoneità alimentare è strettamente legata ai fenomeni di migrazione e, per questo, viene trattata in questo capitolo. Non va trascurato, infine, il fatto che tra idoneità funzionale e idoneità alimentare – entrambe indispensabili per il successo commerciale di un prodotto confezionato – può non esservi alcuna relazione e un imballaggio idoneo funzionalmente può essere causa di contaminazione, mentre uno completamente inerte e sicuro può risultare inadeguato nell'applicazione finale.

La questione del controllo dell'idoneità alimentare dei materiali d'imballaggio e dei contenitori è disciplinata nel nostro Paese dal 1962 da una legge dello Stato e, dal 1973, da interventi del Ministero della Sanità; solo successivamente ha acquisito rilevanza prioritaria a livello europeo nell'opera di armonizzazione delle regole all'interno dell'Unione Europea. La sovrapposizione di norme nazionali e comunitarie ha reso, e in parte rende ancora, la materia piuttosto complicata e soggetta a frequenti modifiche, tuttavia alcuni principi fondamentali sono da sempre comuni alle norme sia nazionali sia europee.

- Principio della “inerzia” del materiale e della “purezza” dei prodotti alimentari. Secondo tale principio i materiali e gli oggetti non devono cedere agli alimenti componenti in quantità tali da rappresentare un pericolo per la salute umana e da provocare una modificazione inaccettabile della composizione degli alimenti o un'alterazione dei loro caratteri organolettici. Il principio e le norme conseguenti non si applicano solo agli imballaggi, ma a tutti gli oggetti le cui superfici possano trovarsi a contatto con gli alimenti.
- Principio cosiddetto della “etichettatura positiva”, secondo il quale i materiali e gli oggetti destinati al contatto con gli alimenti devono, a seconda dei casi, essere accompagnati da: documenti che ne attestino l'idoneità, dall'indicazione “per alimenti” o da un simbolo appropriato o da un'indicazione che metta in evidenza l'eventuale limitazione di impiego.
- Standardizzazione delle procedure per verificare la conformità.
- Individuazione delle responsabilità circa la conformità degli imballaggi o, più in generale, degli “oggetti” destinati al contatto con gli alimenti.



Le norme di carattere generale circa l' idoneità alimentare di un oggetto destinato al contatto con gli alimenti, discendono in Italia dall' art. 11 della Legge 283 del 30.4.1962 e sono state ulteriormente dettagliate e chiarite in norme successive e più specifiche. A livello europeo la più recente e completa proposizione è contenuta nel Regolamento CE 1935/2004, riguardante i materiali e gli oggetti destinati a venire in contatto con i prodotti alimentari, e a esso si farà sostanzialmente riferimento nel seguito. Tale Regolamento si applica ai materiali e agli oggetti – compresi quelli attivi e intelligenti (vedi cap. 13) – che:

- allo stato di prodotti finiti sono già a contatto con i prodotti alimentari;
- sono destinati a essere messi con loro a contatto (vuoti);
- si prevede ragionevolmente possano essere messi a contatto con i prodotti alimentari;
- trasferiscono i propri componenti ai prodotti alimentari nelle condizioni d'impiego normali e prevedibili (utensili da cucina, macchine e oggetti per la produzione di alimenti ecc.).

Il Regolamento non si applica ai materiali di ricopertura o di rivestimento, come i materiali che rivestono le croste dei formaggi, le preparazioni di carni o la frutta, che fanno parte dei prodotti alimentari e possono quindi essere consumati con i medesimi, agli impianti fissi pubblici o privati di approvvigionamento idrico.

**Tabella 4.17** Situazione normativa dei materiali a contatto con gli alimenti

<b>Materiale</b>	<b>Normativa</b>
Materiali attivi e intelligenti	Europea
Materie plastiche	Europea
Materiali accoppiati omogenei (solo plastica)	Europea
Materiali accoppiati eterogenei (plastica, carta, alluminio)	Nazionale
Vetri	Nazionale
Ceramiche	Nazionale
Elastomeri	Nazionale
Carta e cartoni	Nazionale
Cellulosa rigenerata (cellophane)	Nazionale
Acciai inossidabili	Nazionale
Bande stagnate e cromate	Nazionale
Alluminio	Nazionale
Altri metalli e leghe (ghisa, rame)	Di futura regolamentazione
Legno, sughero	Di futura regolamentazione
Tessili	Di futura regolamentazione
Cemento	Di futura regolamentazione
Adesivi, resine a scambio ionico, inchiostri da stampa, vernici e rivestimenti, cere, siliconi	Di futura regolamentazione
Piombo	<b>Vietato</b>
Leghe metalliche con oltre il 10% di piombo	<b>Vietato</b>
Qualsiasi materiale contenente più dello 0,03% di arsenico	<b>Vietato</b>
Materiali vetrificati, verniciati o smaltati, che cedano piombo a temperatura ambiente, in 24 ore, a una soluzione di acido acetico all'1%	<b>Vietato</b>
Metalli stagnati con stagno contenente più dell'1% di piombo	<b>Vietato</b>

I requisiti generali dei FCM sono stabiliti all'art. 3 del Regolamento, di seguito riportato.

1. I materiali e gli oggetti, compresi i materiali e gli oggetti attivi e intelligenti, devono essere prodotti conformemente alle buone pratiche di fabbricazione affinché, in condizioni d'impiego normali o prevedibili, essi non trasferiscano ai prodotti alimentari componenti in quantità tale da:
  - a) costituire un pericolo per la salute umana;
  - b) comportare una modifica inaccettabile della composizione dei prodotti alimentari;
  - c) comportare un deterioramento delle loro caratteristiche organolettiche.
2. L'etichettatura, la pubblicità e la presentazione di un materiale o di un oggetto non deve fuorviare i consumatori.

Queste norme generali si applicano a tutti i materiali destinati alla fabbricazione di confezioni e imballaggi per alimenti. Tra questi, alcuni non sono ancora disciplinati in modo specifico (per esempio legno, sughero, materiali tessili), altri sono regolamentati da disposizioni valide in tutta l'Unione Europea (le materie plastiche), altri ancora sono soggetti, in attesa di interventi di armonizzazione legislativa in campo comunitario, alle leggi sanitarie nazionali; la situazione è sintetizzata nella tabella 4.17

### 4.3.1 Conformità di composizione

Per conformità di composizione (o idoneità di costituzione) si intende il rispetto delle cosiddette liste positive. Per poter essere utilizzato a contatto con gli alimenti, qualsiasi materia-

L 39/10		EN		Official Journal of the European Union		13.2.2003	
Section A							
List of authorised monomers and other starting substances							
Ref. No.	CAS No	Name		Restrictions and/or specifications			
(1)	(2)	(3)		(4)			
10030	000514-10-3	Abietic acid					
10060	000075-07-0	Acetaldehyde		SML(T) = 6 mg/kg (7)			
10090	000064-19-7	Acetic acid					
10120	000108-05-4	Acetic acid, vinyl ester		SML = 12 mg/kg			
10150	000108-24-7	Acetic anhydride					
10210	000074-86-2	Acetylene					
10630	000079-06-1	Acrylamide		SML = ND (DL = 0,01 mg/kg)			
10660	015214-89-8	2-Acrylamido-2-methylpropanesulphonic acid		SML = 0,05 mg/kg			
10690	000079-10-7	Acrylic acid					
10750	002495-35-4	Acrylic acid, benzyl ester					
10780	000141-32-2	Acrylic acid, n-butyl ester					
10810	002998-08-5	Acrylic acid, sec-butyl ester					
10840	001663-39-4	Acrylic acid, tert-butyl ester					
11000	050976-02-8	Acrylic acid, dicyclopentadienyl ester		QMA = 0,05 mg/6 dm <sup>2</sup>			
11245	002156-97-0	Acrylic acid, dodecyl ester		SML = 0,05 mg/kg (7)			
11470	000140-88-5	Acrylic acid, ethyl ester					
11510	000818-61-1	Acrylic acid, hydroxyethyl ester		See "Acrylic acid, monoester with ethyleneglycol"			

Figura 4.26 Stralcio dalla lista positiva di monomeri inclusa nella Direttiva 2002/72/CE.

le tra quelli disciplinati dalla legge, deve essere prodotto utilizzando solo ingredienti e materie prime conosciuti, ritenuti sicuri ed elencati in apposite liste. Questo principio è stato introdotto in Italia da un decreto del Ministero della Sanità fin dal 1973 (DM 21.03.1973) e oggi (per effetto di vari aggiornamenti al testo di legge) si applica al vetro, ai materiali cellulósici, all'acciaio inossidabile, alle bande stagnate e cromate, alle ceramiche, all'alluminio e alle gomme; per quanto attiene alle materie plastiche, sulla base di norme europee, si applica ai monomeri, gli additivi e alle altre sostanze di partenza utilizzabili per la produzione di oggetti di plastica.

In alcuni casi, nelle liste positive sono previste anche limitazioni di impiego, vale a dire le concentrazioni massime impiegabili (QM, quantità massima riferita al peso; QMA, quantità massima riferita alla superficie) o l'esclusione per determinati usi. Poiché questo criterio di idoneità attiene alla responsabilità del fornitore delle materie prime, il produttore di packaging dovrà tutelarsi richiedendo una dichiarazione di conformità alle liste positive di ciò che è stato utilizzato per la fabbricazione degli imballaggi.

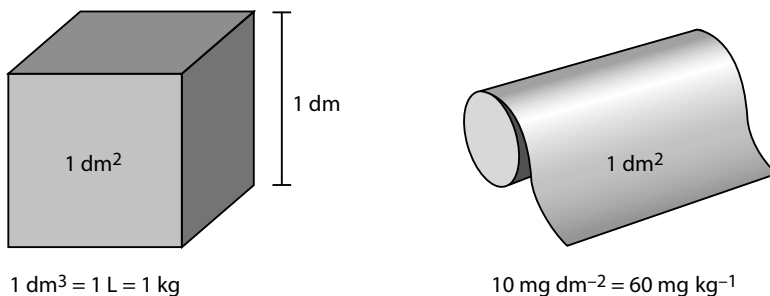
Per l'inserimento nelle liste positive di un qualsiasi nuovo componente, è obbligatorio presentare all'autorità sanitaria un'ampia serie di informazioni, che consentano di valutarne l'idoneità al contatto con gli alimenti e, eventualmente, di autorizzarne l'uso. Queste informazioni riguardano, tra l'altro, dati sulla migrazione specifica e dati tossicologici. Uno stralcio della lista positiva di monomeri (Direttiva 2002/72/CE) è mostrato nella figura 4.26.

### 4.3.2 Migrazione globale

Il limite di migrazione globale va inteso come un pre-requisito di inerzia del materiale; in altre parole, a prescindere dall'eventuale rischio per il consumatore, la legge stabilisce un limite alla possibile interazione tra alimenti e imballaggi.

Per effetto del recepimento delle direttive comunitarie, oggi in tutta la UE gli oggetti di materie plastiche sono assoggettati a un limite di migrazione globale (MG, migrazione globale; OML, *overall migration limit*) pari a  $10 \text{ mg dm}^{-2}$  (massa ceduta nelle prove di determinazione della migrazione globale per unità di superficie del materiale di imballaggio) oppure a  $60 \text{ mg kg}^{-1}$  (o ppm, massa ceduta dall'imballaggio per unità di massa dell'alimento o del suo simulante).

Quest'ultima modalità di espressione del limite è applicata nel caso di oggetti riempibili e con capacità compresa tra 500 mL e 10 L, oppure oggetti riempibili di cui non sia possibile determinare con precisione la superficie di contatto, coperchi, guarnizioni, tappi o altri di-



**Figura 4.27** Corrispondenza tra le due modalità di espressione dei limiti di migrazione globale.

spositivi di chiusura; per questi oggetti, come caso particolare, le prove di migrazione (descritte nelle prossime pagine) devono essere effettuate con i contenitori cui sono destinati e il calcolo del limite di migrazione riferito alle rispettive capacità. Per tutti gli altri materiali, disciplinati solo dalla legislazione nazionale, il limite di migrazione globale, applicato con le stesse regole e verificato con gli stessi metodi di laboratorio, vale  $8 \text{ mg dm}^{-2}$  e  $50 \text{ mg kg}^{-1}$ . Tra le due modalità di espressione del limite di migrazione ( $\text{mg dm}^{-2}$  oppure  $\text{mg kg}^{-1}$ ) esiste una formale analogia (figura 4.27): si ipotizza infatti che un contenitore ideale – di forma cubica e con il lato di 1 dm – possa cedere da ciascuna delle sue sei facce un quantitativo massimo di 10 mg all'alimento o al simulante alimentare che contiene, corrispondente ovviamente a  $1 \text{ dm}^3$ , cioè 1 litro, che per una densità pari convenzionalmente a 1 corrisponde a 1 kg. Pertanto sarà sempre possibile trasformare in  $\text{mg kg}^{-1}$  un valore determinato in  $\text{mg dm}^{-2}$ , moltiplicando per 6 il valore ottenuto.

### 4.3.3 Migrazione specifica

I limiti di migrazione specifica (MS, migrazione specifica; SML, *specific migration limit*) sono invece fissati tutte le volte che una particolare sostanza, potenzialmente migrabile da un imballaggio, presenti un rischio per la salute del consumatore o anche soltanto per l'organolepsi del prodotto; sono espressi generalmente in  $\text{mg kg}^{-1}$ , ma possono anche essere convertiti in  $\text{mg dm}^{-2}$  quando si riferiscono a oggetti con capacità superiore a 10 L o inferiore a 500 mL o a oggetti non riempibili. I limiti dipendono dalla pericolosità della sostanza e possono arrivare, per le sostanze considerate particolarmente pericolose, a equivalere allo zero analitico, vale a dire al limite di sensibilità del metodo analitico da adottare per la sua determinazione. La ricerca e il dosaggio dei migranti specifici è condotta negli stessi simulanti alimentari adottati per le prove di migrazione globale e dopo identiche condizioni di contatto con il campione in esame.

La corrispondenza tra le due modalità di espressione della migrazione ( $\text{mg dm}^{-2} \times 6 = \text{mg kg}^{-1}$ ) è di grande utilità, poiché consente di comparare situazioni che prevedono l'impiego di oggetti non riempibili (massa per superficie) e di trovare un riscontro con dati di tossicità o pericolosità che sono generalmente espressi in forma di "dose", quindi di massa di migrante per massa di alimento assunto. Non deve tuttavia ignorarsi che in condizioni particolari, ma non estreme, questa corrispondenza si rivela inadeguata e porta a risultati paradossali. Ipotizzando la minidose di un prodotto (per esempio un'essenza aromatica), confezionata in una bustina di un materiale che contiene un migrante con SML pari a  $30 \text{ mg kg}^{-1}$ , contenente 20 g di prodotto e caratterizzata da una superficie dell'imballaggio pari a  $44 \text{ cm}^2$ , è lecito convertire il limite da  $30 \text{ mg kg}^{-1}$  a  $5 \text{ mg dm}^{-2}$ , per il volume inferiore a 500 mL. Tuttavia, analizzando attentamente la situazione, emerge che i 5 mg autorizzati a migrare da  $1 \text{ dm}^2$  corrispondono a 2,2 mg dalla effettiva superficie a contatto con 20 g di prodotto, la cui concentrazione in migrante può corrispondere a  $110 \text{ mg kg}^{-1}$  ( $1000 \text{ g kg}^{-1} \times 2,2 \text{ mg}/20 \text{ g}$ ), tre volte il limite stabilito.

Una situazione opposta potrebbe riscontrarsi per un imballaggio industriale, che – costruito con lo stesso materiale – può contenere però 20 kg con una superficie complessiva solo circa 100 volte maggiore ( $4420 \text{ cm}^2$ ); anche in questo caso è applicabile la modalità di espressione del limite in  $\text{mg dm}^{-2}$  per un volume superiore ai 10 L. La conseguenza è che 5 mg autorizzati a migrare da  $1 \text{ dm}^2$  corrispondono a 221 mg dall'effettiva superficie a contatto con 20 kg di prodotto, la cui concentrazione in migrante può corrispondere a  $11,05 \text{ mg kg}^{-1}$  ( $1000 \text{ g kg}^{-1} \times 221 \text{ mg}/20000 \text{ g}$ ), un terzo del limite stabilito.

### 4.3.4 Modalità di determinazione dei limiti OML e SML

#### 4.3.4.1 Simulanti

Le norme di base per la verifica della migrazione di costituenti dei materiali e degli oggetti di materia plastica destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari sono state fissate a livello europeo e integralmente adottate dalla legislazione nazionale, anche relativamente a alle plastiche eterogenee multistrato che hanno, al momento, solo un riferimento nella legislazione nazionale. Per verificare che i limiti di migrazione non vengano superati, si conducono prove di laboratorio con gli imballaggi in questione o con provini del loro materiale utilizzando (a meno di casi particolari più avanti segnalati) i cosiddetti solventi simulanti: quattro soluzioni che simulano la capacità estrattiva degli alimenti (tabella 4.18). I simulanti sono scelti in base all'uso cui è destinato il materiale o, se possibile, da un elenco più dettagliato (riportato negli allegati ai testi di legge), che riunisce i principali alimenti e, in alcuni casi, prevede dei coefficienti di riduzione per compensare il maggiore potere estraente del simulante D (DRF, *D reduction factors*) rispetto agli alimenti reali. Quando nella colonna del simulante D è presente una linea di frazione e un numero (per esempio, X/5), il risultato delle prove di migrazione deve essere diviso per quel numero prima di verificare la conformità del materiale. Ad alcuni prodotti (quali frutta fresca intera, ortaggi, farine e cereali, zuccheri, sale, caffè e altri prodotti alimentari secchi), tuttavia, non corrisponde nessuno dei simulanti riportati in tabella; per gli imballaggi a essi destinati, infatti, non sono previste prove di migrazione, in quanto non si ritiene che siano dotati di sufficiente capacità estrattiva. A titolo d'esempio, la tabella 4.19 riporta uno stralcio di questo elenco.

#### 4.3.4.2 Prove di contatto

Gli oggetti, o i provini di materiale, vengono posti a contatto del simulante per i tempi e alle temperature standardizzate, che enfatizzano le reali condizioni di impiego (tabella 4.20). Nel caso generale di materiali e oggetti destinati a venire a contatto con prodotti alimentari di qualsiasi tipo, le prove sono effettuate impiegando i simulanti B, C e D, ritenuti i più rigorosi, e utilizzando in ogni prova un nuovo campione o provino.

**Tabella 4.18** Simulanti da utilizzare per le prove di migrazione

<b>Denominazione</b>	<b>Composizione</b>	<b>Impiego</b>
Simulante A	Acqua distillata o di qualità equivalente	Per prodotti alimentari acquosi con pH > 4,5
Simulante B	Acido acetico al 3% (p/v) in acqua	Per prodotti alimentari acquosi con pH < 4,5
Simulante C	Etanolo al 10% (v/v) in acqua (o pari al contenuto effettivo)	Per prodotti contenenti alcol
Simulante D	Olio di oliva rettificato (o altri simulanti grassi)*	Per prodotti alimentari a base di sostanze grasse

\* Olio di semi di girasole, oppure miscela di trigliceridi sintetici di caratteristiche standard; qualora utilizzando uno di questi simulanti si superi il limite, per un giudizio di non conformità è obbligatorio, ove tecnicamente possibile, l'utilizzo di olio di oliva per una conferma dei risultati. In particolari condizioni è anche possibile sostituire al solvente D etanolo al 95%, isooctano, o impiegare un simulante solido (Tenax, MPP0: *modified polyphenylene oxide*)

**Tabella 4.19** Simulanti da impiegare in riferimento agli alimenti a contatto

<b>Alimento</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
Bevande non alcoliche	X	X		
Bevande alcoliche		X	X	
Cereali				
Prodotti della panetteria secca - Paste alimentari				
Prodotti della panetteria secca con sostanze grasse in superficie				X/5
Cioccolato				X/5
Miele e simili	X			
Frutta intera, fresca o refrigerata				
Frutta in guscio, sbucciata e tostata	X			X/3
Grassi e oli animali e vegetali				X
Margarina, burro e altri				X/2
Uova				
Pesci freschi, refrigerati, salati, affumicati	X			X/3
Carni fresche, refrigerate, salate, affumicate	X			X/4
Conserven e semiconserven di carne e pesce in olio	X	X	X	
Latte	X			
Latti fermentati		X		
Formaggi	X	X		X/3
Patate fritte, frittelle e simili				X/5
Alimenti fritti di origine animale				X/4
Tartine, sandwich, toast e simili				X/5
Gelati	X			
Caffè in grani o in polvere				
Estratto di caffè liquido	X			

Sono previste tolleranze analitiche diverse a seconda dei simulanti utilizzati: per quello grasso (simulante D) la tolleranza è pari a  $20 \text{ mg kg}^{-1}$  oppure a  $3 \text{ mg dm}^{-2}$ ; per tutti gli altri a  $12 \text{ mg kg}^{-1}$  o a  $2 \text{ mg dm}^{-2}$ . In tutti i casi si considera che la densità (massa volumica) dei simulanti utilizzati sia pari a  $1 \text{ g cm}^{-3}$ , pertanto i mg di sostanza ceduti per L di simulante corrispondono esattamente ai mg ceduti per kg di simulante, quindi a  $\text{mg kg}^{-1}$ .

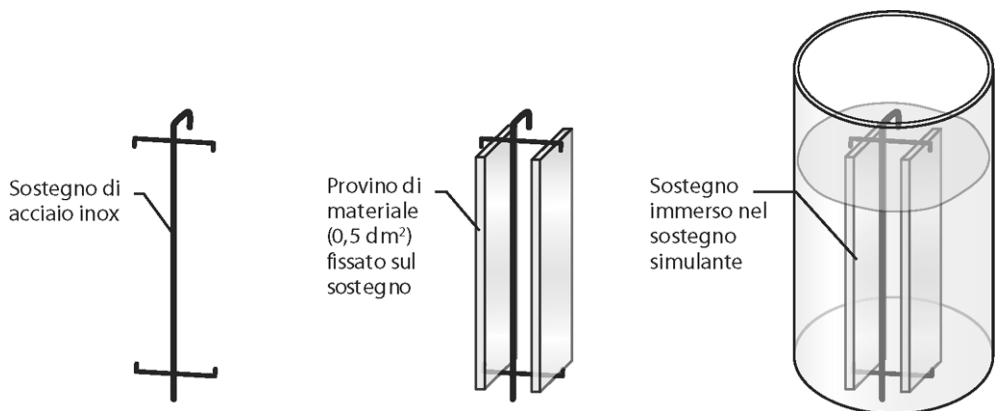
Il campione di materiale deve essere posto a contatto con il simulante in modo rappresentativo delle condizioni di contatto durante l'impiego effettivo. A tale scopo, la prova va condotta in modo che vengano a contatto con i simulanti solo quelle parti del materiale destinate a venire a contatto con i prodotti alimentari nell'impiego effettivo. È in ogni caso permesso dimostrare la conformità con i limiti di migrazione usando una prova più severa.

Le figure 4.28 e 4.29 rappresentano due dispositivi utilizzati per eseguire le prove di migrazione da materiali non riempibili. La figura 4.28 mostra il dispositivo per le prove di immersione, nelle quali entrambe le facce del materiale sono poste a contatto con il simulante. Tuttavia, fino a spessori inferiori a  $500 \mu\text{m}$ , per ragioni prudenziali si considera che la migrazione avvenga da una sola faccia e un provino di  $10 \times 10 \text{ cm}$  immerso nel simulante

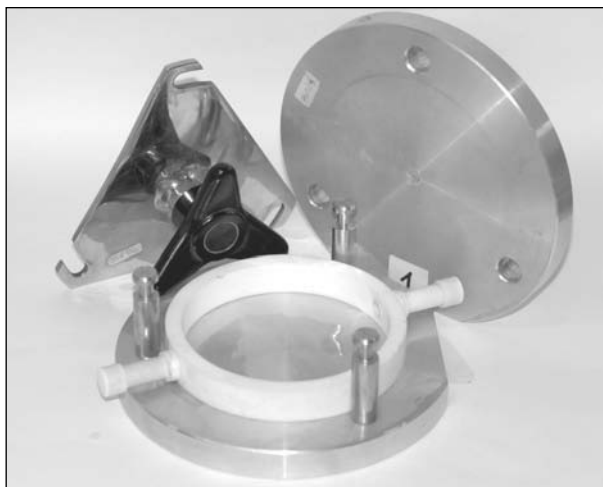
**Tabella 4.20** Condizioni di prova in funzione delle condizioni d'uso

<b>Condizioni di contatto nell'impiego prevedibilmente peggiorie</b>	<b>Condizioni della prova</b>
Tempo di contatto nell'impiego	Tempo della prova
$t \leq 5 \text{ min}$	*
$5 \text{ min} < t \leq 0,5 \text{ h}$	0,5 h
$0,5 \text{ h} < t \leq 1 \text{ h}$	1 h
$1 \text{ h} < t \leq 2 \text{ h}$	2 h
$2 \text{ h} < t \leq 4 \text{ h}$	4 h
$4 \text{ h} < t \leq 24 \text{ h}$	24 h
$t > 24 \text{ h}$	10 giorni
Temperatura di contatto nell'impiego	Temperatura della prova
$T \leq 5 \text{ °C}$	5 °C
$5 \text{ °C} < T \leq 20 \text{ °C}$	20 °C
$20 \text{ °C} < T \leq 40 \text{ °C}$	40 °C
$40 \text{ °C} < T \leq 70 \text{ °C}$	70 °C
$70 \text{ °C} < T \leq 100 \text{ °C}$	100 °C (o a ricadere)
$100 \text{ °C} < T \leq 121 \text{ °C}$	121 °C
$121 \text{ °C} < T \leq 130 \text{ °C}$	130 °C
$130 \text{ °C} < T \leq 150 \text{ °C}$	150 °C
$T > 150 \text{ °C}$	175 °C

\* In circostanze per le quali le condizioni specificate nella tabella non coprono in misura adeguata le condizioni convenzionali di esecuzione delle prove di migrazione, possono essere utilizzate condizioni di prova più appropriate al caso in esame purché le condizioni scelte possano riflettere le peggiori condizioni prevedibili di contatto con i materiali o gli oggetti di materia plastica in questione



**Figura 4.28** Dispositivo per le prove di immersione nel quale entrambe le facce del materiale sono poste a contatto con il simulante.



**Figura 4.29** Cella *single side* impiegata per i test di migrazione.

corrisponde a 1 e non a 2 dm<sup>2</sup>. Nella figura 4.29 è invece illustrata la cella di migrazione che si utilizza per testare un solo lato del materiale (*single side*). Queste stesse attrezzature sono utilizzate per la verifica dei limiti di migrazione specifica di cui si riportano nella tabella 4.21 alcuni valori.

**Tabella 4.21** Alcuni limiti di migrazione specifica (SML) secondo la normativa vigente

<b>Materiale</b>	<b>SML</b>
Oggetti di ceramica non riempibili o con profondità uguale o inferiore a 25 mm	Pb = 0,8 mg dm <sup>-2</sup> Cd = 0,07 mg dm <sup>-2</sup>
Oggetti di ceramica riempibili	Pb = 4,0 mg L <sup>-1</sup> Cd = 0,3 mg L <sup>-1</sup>
Utensili e recipienti di ceramica con capacità superiore a 3 L	Pb = 1,5 mg L <sup>-1</sup> Cd = 0,1 mg L <sup>-1</sup>
Vetri al piombo	Pb = 0,3 mg kg <sup>-1</sup>
Oggetti di acciaio inossidabile	Cr (3+) = 0,1 mg kg <sup>-1</sup> Ni = 0,1 mg kg <sup>-1</sup>
Acido 1-aminoundecanoico (monomero di materie plastiche)	5 mg kg <sup>-1</sup>
Acido tereftalico (monomero di materie plastiche)	7,5 mg kg <sup>-1</sup>
Anidride maleica (monomero di materie plastiche)	30 mg kg <sup>-1</sup>
Bisfenolo A (monomero di materie plastiche)	0,6 mg kg <sup>-1</sup>
Cloruro di vinile (monomero di materie plastiche)	0,01 mg kg <sup>-1</sup>
Etilenglicole (monomero di materie plastiche)	30 mg kg <sup>-1</sup>
4-metil-1-pentene (monomero di materie plastiche)	0,02
Tetraidrofurano (monomero di materie plastiche)	0,6 mg kg <sup>-1</sup>
Tetrafluoroetilene	0,05 mg kg <sup>-1</sup>



#### 4.3.4.3 Test di migrazione per i simulanti evaporabili A, B, C

Il liquido simulante proveniente dalla prova di contatto viene evaporato fino a un piccolo volume, quindi trasferito in capsula nella quale si completa l'evaporazione. Le ultime tracce del simulante sono eliminate in stufa a 105 °C fino a peso costante. È necessario effettuare una prova in bianco, evaporando una stessa quantità di solvente e sottraendo il peso di questo residuo a quello ottenuto in precedenza.

Qualora le prove di migrazione vengano eseguite su provini ricavati dal materiale o dall'oggetto finito e le quantità di prodotto alimentare o di simulante poste a contatto con il campione siano diverse da quelle esistenti nelle effettive condizioni di impiego del materiale o dell'oggetto, sarà necessario apportare una correzione ai risultati ottenuti mediante la formula seguente:

$$M = (m/a1) (a2/Q) 1000 \quad (4.33)$$

dove:

$M$  = migrazione espressa in mg kg<sup>-1</sup>;

$m$  = massa in mg del residuo ottenuto dall'evaporazione del simulante;

$a1$  = superficie a contatto durante la prova (dm<sup>2</sup>);

$a2$  = superficie a contatto nell'impiego reale (dm<sup>2</sup>);

$Q$  = quantità dell'alimento a contatto nelle condizioni reali (g).

Nel caso si voglia esprimere il limite in mg dm<sup>-2</sup>, il calcolo da effettuare sarà:

$$M = m/a1 \quad (4.34)$$

#### 4.3.4.4 Test di migrazione per il simulante D

Dopo aver mantenuto il provino, di peso e superficie noti, a contatto con il simulante nelle condizioni di tempo e temperatura previste, il campione viene asciugato e pesato nuovamente. Non si può, tuttavia, valutare la quantità di materiale migrato nell'olio per differenza di pesata del provino, poiché esso assorbe parte dell'olio: è importante quindi poter determinare la quantità di olio che il provino ha assorbito. L'olio eventualmente assorbito dal provino (eventualità molto probabile per i materiali plastici) viene estratto con pentano, evaporato e portato a peso costante. Il suo peso è detratto da quello del campione da cui deriva, procedendo con il seguente calcolo:

$$MD = P1 - (P2 - p3) \quad (4.35)$$

dove:

$MD$  = quantità in peso migrata dal campione in esame nel simulante D;

$P1$  = peso del campione prima del contatto con il simulante;

$P2$  = peso del campione dopo il contatto con il simulante;

$p3$  = peso dell'estratto con 1,1,2-triclorotrifluoroetano o pentano in seguito a evaporazione del solvente.

Se procedendo in tal modo viene superato il limite di migrazione globale, occorre procedere alla determinazione gascromatografica dell'olio o del simulante assorbito, in quanto la differenza calcolata potrebbe essere dovuta all'estrazione di materiale da parte del solvente ( $p3$  sovrastimata). A tale scopo si determina, attraverso la preparazione degli esteri metilici degli acidi grassi e la loro analisi gascromatografica, la quantità esatta di simulante assorbi-

to e tale quantità viene detratta dal peso del campione in esame già esposto al contatto con il simulante.

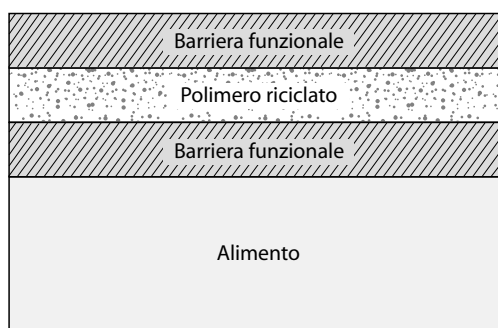
$$MD = P1 - (P2 - pg) \quad (4.36)$$

dove  $pg$  rappresenta il peso del grasso assorbito dal campione e determinato per via gascromatografica.

### 4.3.5 Altri aspetti del controllo di idoneità alimentare

#### 4.3.5.1 Barriera funzionale

Il concetto di barriera funzionale era già stato proposto dalla legislazione italiana nel DM del 21.3.1973, che all'art. 5 prescriveva che "nel caso di accoppiati o di altri materiali complessi deve corrispondere alle condizioni e caratteristiche del presente decreto lo strato che viene a contatto diretto con gli alimenti, sempreché tale strato espliciti la funzione di barriera capace di impedire, per permeabilità o altra causa, la migrazione di costituenti dei materiali non a contatto diretto con l'alimento, e ciò risulti alle prove di cessione indicate nell'allegato". Nella legislazione europea è entrato solo molto più di recente con la Direttiva 2007/19/CE, che ha introdotto il concetto di barriera funzionale di materia plastica, ossia di una barriera collocata all'interno dei materiali o degli oggetti in materia plastica che impedisca o limiti la migrazione nel prodotto alimentare. La direttiva specifica che solo il vetro e alcuni metalli possono garantire il blocco completo della migrazione, ma che barriere funzionali parziali, le cui caratteristiche e la cui efficacia vanno valutate, possono contribuire a ridurre la migrazione di una sostanza in modo che risulti inferiore a un SML o a un limite di rilevabilità. Se separate da una barriera funzionale di materia plastica, possono essere impiegate anche sostanze non autorizzate, qualora rispondano a determinati requisiti e la migrazione rimanga al di sotto di un determinato limite di rilevabilità stabilito pari a  $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$  (10 ppb) nel prodotto o nel simulante alimentare (figura 4.30). Nel valutare l'efficacia delle barriere funzionali sono ovviamente di notevole ausilio i modelli di previsione della migrazione a cui si è già fatto riferimento nel paragrafo 4.2.4 e che sono stati, in particolare, molto studiati in relazione alla possibile produzione di bottiglie di PET con polimero riciclato (Pennarun et al., 2004).



**Figura 4.30** Rappresentazione schematica di una barriera funzionale.

### 4.3.5.2 Modelli di previsione

Il progresso delle conoscenze sulla dinamica dei processi diffusionali e la disponibilità di software predittivi della cinetica e dell'entità della migrazione hanno suggerito la possibilità, per alcuni materiali plastici, di avvalersi di modelli di calcolo per evitare prove complesse, lunghe e costose. Nella Direttiva 2002/72/CE l'equazione 4.28 (vedi par. 4.2.4) è indicata come un modello di calcolo predittivo affidabile e ne è esplicitamente autorizzato l'impiego per stime di migrazione specifica, sebbene, in caso di contestazione, solo le prove di laboratorio già descritte abbiano valore legale.

Va sottolineato come questi programmi di calcolo dedicati consentano non solo di stimare il tempo e l'entità della migrazione, ma anche di valutare l'effetto di alcune variabili geometriche dell'imballaggio e di misurare rapidamente le conseguenze di una sostituzione di materiale. In altre parole possono essere molto utili in fase di progettazione, collaudo o verifica di una particolare situazione di confezionamento.

### 4.3.5.3 Materie plastiche riciclate

Per lungo tempo la legislazione italiana, per effetto dell'art. 13 del DM 21.3.1973, ha espressamente vietato l'impiego di materie plastiche di scarto e di oggetti di materiale plastico già utilizzati per la preparazione di imballaggi alimentari. Tale norma – da tempo in contrasto con l'esigenza di ridurre il consumo di materiale di sintesi e con gli obiettivi di recupero e riciclo degli imballaggi sanciti dalla legislazione europea – è stata definitivamente superata dal Regolamento CE 282/2008, relativo ai materiali e agli oggetti di plastica riciclata destinati al contatto con gli alimenti. Secondo quanto stabilisce tale regolamento, i materiali e gli oggetti destinati al contatto con gli alimenti possono essere prodotti con plastica riciclata, purché questa sia ottenuta da un processo di riciclo autorizzato e conforme alle norme dello stesso regolamento.

Elementi fondamentali dei processi autorizzati – e che garantiscono la sicurezza di questi imballaggi – sono i concetti di “ciclo di prodotto in una catena chiusa e controllata” e di “challenge test”. Il primo corrisponde a un ciclo di produzione e di distribuzione nel quale i prodotti circolano con un sistema controllato di riutilizzo e di distribuzione, in modo da minimizzare il rischio di introdurre materiale esterno. Con il secondo concetto si designa la dimostrazione dell'efficacia di un processo di riciclo nell'eliminazione della possibile contaminazione chimica.

### 4.3.5.4 Idoneità sensoriale

Le caratteristiche sensoriali degli alimenti confezionati si modificano nel tempo per molteplici ragioni; certamente, tuttavia, l'interazione con i materiali di packaging, sebbene non sia la più frequente, è la causa che desta maggiore preoccupazione per l'impatto che può avere sui consumatori un alimento con odore o sapore di plastica o cartone. Fin dal 1962 (Legge 283/62) il rischio di una contaminazione sensoriale degli alimenti da cessioni dell'imballaggio era stato previsto e, tra i requisiti generali del Regolamento CE 1935/2004, è presente un riferimento preciso alle problematiche sensoriali:

I materiali e gli oggetti, compresi i materiali e gli oggetti attivi e intelligenti, devono essere prodotti ... affinché ... non trasferiscano ai prodotti alimentari componenti in quantità tale da:.... comportare un deterioramento delle loro caratteristiche organolettiche....

Va tuttavia sottolineato, a questo proposito, che un deterioramento delle proprietà sensoriali degli alimenti confezionati potrebbe derivare anche da un fenomeno di migrazione negativa (vedi par. 4.2.1), vale a dire dal trasferimento di sostanze odorose o sapide (per adsorbimento, assorbimento o reazione) dall'alimento al materiale a contatto; un'eventualità che il Regolamento CE non prende in considerazione. In ogni caso, l'aspetto più critico della questione è l'assenza di specifiche norme cogenti di riferimento, che sarebbero invece molto utili per esercitare un'efficace azione di verifica e di controllo. Per questa ragione molti organismi di normazione volontaria (ASTM, BSI, DIN, UNI) hanno proposto norme e procedure standardizzate per valutare l'impatto sensoriale di materiali e contenitori. La norma UNI 10192, per esempio, descrive una serie di procedure di valutazione sensoriale (test olfattivi e gustativi) condotte su alimenti o loro simulanti posti a contatto con gli imballaggi da valutare. Assai comune è anche il cosiddetto "test di Robinson", uno dei primi test proposti per valutare il potenziale di contaminazione sensoriale di materiali e contenitori, che è stato messo a punto da un'associazione di produttori di cacao e cioccolato, prodotti molto sensibili a variazioni organolettiche e inclini ad assorbire sostanze odorose dal packaging, come pure dall'ambiente. Il test consiste nell'esporre un provino di materiale (possibilmente pieghettato a fisarmonica per disporre di un'ampia superficie) su cioccolato al latte grattugiato, che viene poi assaggiato e annusato per valutarne i difetti sensoriali rispetto a uno standard (figura 4.31).



**Figura 4.31** Test di Robinson per valutare il potenziale odoroso di un materiale di packaging.

#### 4.3.5.5 Etichettatura positiva

Il requisito di idoneità alimentare (alimentarietà) di un oggetto o di un materiale, non ancora entrato in contatto con alimenti o bevande, deve essere espressamente dichiarato per non trarre in inganno il consumatore o l'acquirente. Questo vincolo, introdotto da tempo nelle legislazioni di tutti i Paesi e presente anche nel Regolamento CE 1935/2004, è assolto da qualsiasi dicitura che attesti la finalità del materiale o dell'oggetto (per esempio: "per alimenti", "macchina per il caffè", "bottiglia da vino" "sacchetto per surgelati" ecc.) oppure dal simbolo riprodotto a fianco (un bicchiere e una forchetta stilizzati) che, disegnato da un architetto italiano, rappresenta oggi il simbolo di alimentarietà in tutta Europa. L'obbligo, come si è detto, è prescritto solo per i materiali e gli oggetti non ancora entrati in contatto con i prodotti alimentari, poiché si suppone che l'indicazione sia pleonastica su una confezione già riempita e posta in commercio; tuttavia l'impiego del simbolo, evocativo e rassicurante, è molto generalizzato.



In conclusione, le norme di legge che disciplinano la produzione e l'utilizzo degli imballaggi alimentari rappresentano certamente un sicuro strumento di tutela per il consumatore, sebbene le interazioni tra alimenti e imballaggi e i fenomeni di migrazione rappresentino eventi sostanzialmente ineliminabili. Il rischio per il consumatore connesso con tali eventi,

però, può essere considerato realmente molto modesto, in quanto le disposizioni di legge, se osservate e fatte osservare, assicurano ampi margini di sicurezza, garantiti da una prudenziale sovrastima del fenomeno di trasferimento di massa dei potenziali migranti.

*Gli esercizi di autovalutazione di questo capitolo si trovano a pagina 497*

## Bibliografia

- ASTM Standard D3985-05 (2005) Standard Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Coulometric Sensor. ASTM International, West Conshohocken, PA. DOI: 10.1520/D3985-05.
- ASTM Standard F1307-02 (2007) Standard Test Method for Oxygen Transmission Rate Through Dry Packages Using a Coulometric Sensor. ASTM International, West Conshohocken, PA. DOI: 10.1520/F1307-02R07.
- ASTM Standard D1434-82(2009)e1 (2009) Standard Test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting. ASTM International, West Conshohocken, PA. DOI: 10.1520/D1434-82R09E01.
- Auras R, Harte B, Selke S (2006) Sorption of ethyl acetate and d-limonene in (poly)lactide polymers. *J Sci Food Agric*, 86: 648-656.
- Baner AL, Franz R, Piringer O (1994) Alternative fatty food simulant for polymer migration testing. In: Mathlouthi M (ed) *Food Packaging and Preservation*. Blackie Academic & Professional, London, pp. 24-47.
- Brown WE (1992) Barrier Design. In: *Plastics in Food Packaging*. Marcel Dekker, New York, pp. 292-357.
- Garlanda T, Masoero M (1966) Considerazioni sulla migrazione di componenti di materie plastiche in solvente a contatto. *La chimica e l'Industria*, 48: 936-943.
- Hernandez-Munoz P, Gavara R, Hernandez R (1999) Evaluation of solubility and diffusion coefficients in polymer film-vapor systems by sorption experiments. *Journal of Membrane Science*, 154: 195-204.
- Katan LL (ed) (1996) *Migration from Food Contact Materials*. Chapman & Hall, London, pp. 1-10.
- Laine R, Osburn J (1971) Permeability of polyethylene to organic vapors. *Journal of Applied Polymer Science*, 15: 327-339.
- Landois-Garza J, Hotchkiss JH (1988) Permeation of high-barrier films by ethyl-esters. Effect of permeant molecular weight, relative humidity and concentration. In: Hotchkiss JH (ed) *Food and Packaging Interactions*. ACS Symposium Series, pp. 42-58.
- Lim L, Tung M (1997) Vapor pressure of allyl isothiocyanate and its transport in PVDC/PVC copolymer packaging film. *J Food Sci*, 62(5): 1061-1066.
- Pascat B (1986) Study of some factors affecting permeability. In: Mathlouthi M (ed) *Food Packaging and Preservation*. Elsevier Applied Science, London, pp. 7-23.
- Pennarun PY, Dole P, Feigenbaum A (2004) Overestimated Diffusion Coefficients for the Prediction of Worst Case Migration from PET: Application to Recycled PET and to Functional barriers Assessment. *Packag Technol Sci*, 17: 307-320.
- Piringer O-G, Baner AL (eds) (2000) *Plastic Packaging Materials for Food*. Wiley-VCH, Weinheim.
- Rogers CE (1985) Permeation of gases and vapours in polymers. In: Comyn J (ed) *Polymer permeability*. Elsevier Applied Science, London.
- Van Krevelen D (1990) *Properties of polymers*. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, pp. 544-545.
- Yeom C, Lee S, Song H, Lee J (2002) Vapor permeations of a series of VOCs/N<sub>2</sub> mixtures through PDMS membrane. *Journal of Membrane Science*, 198: 129-143.
- Ziegel KD, Frensdorff HK, Blair DE (1969) Measurement of hydrogen isotope transport in Poly(vinyl fluoride) films by the permeation-rate method. *J Poly Science*, 7: 809-819.