

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CATANIA
FACOLTÀ DI AGRARIA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA AGRARIA - SEZIONE MECCANICA
DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA AGRARIA

ILARIA MALLIA

SVILUPPO DI UNA NUOVA METODOLOGIA
PER LA MISURA DELLA PERMEABILITÀ DI FILM PLASTICI
AD USO ALIMENTARE

TESI PER IL CONSEGUIMENTO DEL TITOLO DI
DOTTORE DI RICERCA

TUTOR:
CHIAR.MO PROF. EMANUELE CERRUTO

COORDINATORE:
CHIAR.MO PROF. ING. ANTONINO FAILLA

CATANIA, DICEMBRE 2010

*Ai miei nonni
Teresa e Rosaria
Salvatore e Carmelo*

Ringraziamenti

... ed eccomi alla “fine” ... fine di un grande lavoro, di un grande gruppo a cui hanno partecipato, con ruoli diversi, tante persone, che oggi io desidero ad una ad una ringraziare.

Grazie al *Prof. Giacomo Blandini* ... purtroppo oggi non più con noi ... che mi ha incoraggiato a spiegare le ali ed ad affrontare una nuova avventura : BERLINO!

Grazie al mio *Prof. Emanuele Cerruto* ... “GRANDE UOMO”, grazie per la immensa pazienza, generosità e bontà d’animo ... grazie per la grande opportunità offertami.

Grazie ai miei Prof. e Tutor stranieri dell’ATB - Leibniz Institute for Agricultural Engineering di Potsdam, *Klaus Gottschalk* e *Manfred Linke* ... per avermi accolta nei loro gruppi di lavoro, per la grande pazienza ad ascoltare le mie idee, per il grande aiuto e i tanti consigli che mi hanno dato durante la mia permanenza in Germania.

Un grazie speciale va anche a tutto il *gruppo di Ingegneria Meccanica* ... il *Prof. Giampaolo Schillaci*, *Giuseppe Manetto*, *Sabina Failla*, *Luciano*, *Roberta*, *Andrea*, *Gaetano*, *Davide*, *Silvio*, e *Giuseppe Emma* ... grazie per avermi ascoltato sempre con il sorriso e con interesse.

Un grazie speciale anche al carissimo *Prof. Antonino Failla* ... persona di grandissima eleganza e generosità ... “i suoi abbracci mi hanno fatto sempre sentire a casa”. Grazie!

Grazie a *Giuseppe Romano*, per il sostegno fornito in “terra straniera”.

Grazie ai miei “mitici” genitori *Vincenzo* e *Teresa*, per avermi sempre incoraggiata in tutte le mie scelte ... accompagnata e sostenuta lungo questa strada non sempre in discesa. Grazie.

Grazie al mio dolcissimo fratello *Livio* ... “ti voglio tanto bene” e tu lo sai.

Grazie a *Francesco* ... per la tanta pazienza ... per tutte le serate passate ad ascoltare le mie tante idee ... e per avermi aspettato.

Grazie a *Maria* ... per il suo sorriso e la sua comprensione.

Grazie a *Paola Leanza* ... compagna dolce e presente di queste tre anni ... “che bello averti conosciuto”!

Grazie a tutti i miei amici ... *Francesca, Aurora, Ornella, Sandra* ... tutto il gruppo di Belpasso ecc. ecc. ... “siete sempre stati la mia forza”.

Grazie a tutti...

Indice

Elenco delle figure	9
Elenco delle tabelle	10
Premessa	11
1 Post-harvest di frutta e vegetali	14
1.1 Aspetti generali sul post-harvest	14
1.2 Alterazioni degli alimenti	16
1.3 Alterazioni biologiche	19
1.3.1 Enzimi	19
1.3.2 Microrganismi	20
1.4 Alterazioni chimico-fisiche	21
2 Packaging	24
2.1 Cosa si intende per packaging	24
2.2 Cenni storici sul packaging	26
2.3 Funzioni del packaging	31
2.3.1 Aspetti generali	31
2.3.2 Funzioni tecniche	32
2.3.3 Funzioni di marketing	33
2.3.4 Funzioni ausiliarie	34
2.4 Principali materiali da imballaggio	35
2.5 Food packaging	37

2.6	Film polimerici per l'imballaggio alimentare	38
2.6.1	Aspetti generali	38
2.6.2	Film commerciali	41
2.7	Proprietà dei film per imballaggio alimentare	44
2.7.1	Aspetti generali	44
2.7.2	Proprietà chimiche	45
2.7.3	Proprietà fisiche	46
3	Fenomeni di trasporto	49
3.1	Aspetti generali	49
3.2	Fenomeni di trasporto attraverso i film plastici	50
3.3	Processo di adsorbimento/dissoluzione	54
3.4	Processo di diffusione/permeazione	56
3.5	Fattori che influenzano la permeabilità	58
3.6	Metodi di misura della permeabilità ai gas	60
3.6.1	Aspetti generali	60
3.6.2	Metodo delle pressioni assolute	61
3.6.3	Metodo isostatico	61
3.6.4	Metodo quasi-isostatico	62
3.7	Metodi di misura della permeabilità al vapor d'acqua	63
3.7.1	Metodo dinamico	63
3.7.2	Metodo delle tazze	64
4	Materiali e Metodi	66
4.1	Obiettivi delle prove	66
4.2	Principali caratteristiche del software <i>R</i>	66
4.3	Descrizione del sistema sperimentale	69
4.4	Metodologia di calcolo	74
4.5	Calibrazione dei sensori di temperatura	76
4.6	Calibrazione dei sensori di ossigeno	79
4.7	Pretrattamento dei dati	83

5	Risultati e Discussione	86
5.1	Calcolo del coefficiente di permeabilità per ossigeno e anidride carbonica	86
5.1.1	<i>Transmission Rate</i> in massa	86
5.1.2	<i>Transmission Rate</i> in volume	88
5.2	Calcolo del coefficiente di permeabilità per il vapore acqueo	89
5.3	Calcolo della temperatura di rugiada	90
5.4	Codici di calcolo	92
5.4.1	Aspetti generali	92
5.4.2	Calibrazione della temperatura	96
5.4.3	Coefficiente di permeabilità all'anidride carbonica	97
5.4.4	Coefficiente di permeabilità al vapore acqueo . .	101
5.4.5	Coefficiente di permeabilità all'ossigeno	105
5.5	Coefficiente di permeabilità all'anidride carbonica	108
5.6	Coefficiente di permeabilità al vapore acqueo	113
5.7	Coefficiente di permeabilità all'ossigeno	119
	Conclusioni e Prospettive	123
	Bibliografia	127

Elenco delle figure

2.1	Produzione di bioplastica in Europa.	39
2.2	Struttura della molecola di caprolattone.	41
2.3	Struttura della molecola di etilene (PE).	42
2.4	Struttura chimica del polietilentereftalato (PTE).	43
3.1	Schema del processo di trasporto di un gas attraverso un film.	52
3.2	Moto browniano delle particelle.	57
3.3	Schema del metodo isostatico per la misura del coefficiente di permeabilità.	62
3.4	Schema del metodo quasi-isostatico per la misura del coefficiente di permeabilità.	62
3.5	Schema del metodo dinamico per la misura della <i>WVTR</i>	64
4.1	Cilindri e box utilizzati per le prove.	69
4.2	Camera termica adoperata per le prove.	70
4.3	Sensori all'interno del box.	71
4.4	Sistema per la chiusura ermetica dei box.	72
4.5	Condizioni di temperatura nella camera termica.	73
4.6	Esempi di intervalli di tempo scelti per il calcolo del coefficiente di permeabilità.	76
4.7	Misure per la calibrazione dei sensori di temperatura.	78
4.8	Caratteristica dei sensori di ossigeno.	79

4.9	Andamento della temperatura durante la calibrazione dei sensori di ossigeno.	80
4.10	Andamento della tensione di riferimento in funzione del tempo.	81
4.11	Andamento della tensione di riferimento in funzione della temperatura.	82
4.12	Esempio di pretrattamento dei dati grezzi di anidride carbonica.	83
4.13	Esempio di interpolazione dei dati grezzi di anidride carbonica.	84
4.14	Esempio di <i>fitting</i> locale dei dati grezzi di temperatura.	85
5.1	Schema per il calcolo della temperatura di rugiada.	91
5.2	Prove con temperatura a gradini: coefficiente di permeabilità alla CO ₂ nei tratti a temperatura costante.	109
5.3	Prove con temperatura a gradini: valori medi del coefficiente di permeabilità alla CO ₂ nei tratti a temperatura costante.	110
5.5	Prove con temperatura a gradini: valori medi del coefficiente di permeabilità alla CO ₂ nei tratti a temperatura crescente.	111
5.4	Prove con temperatura a gradini: coefficiente di permeabilità alla CO ₂ nei tratti a temperatura crescente.	112
5.6	Prove con temperatura fluttuante: coefficiente di permeabilità alla CO ₂ nei tratti a temperatura crescente.	112
5.7	Prove con temperatura fluttuante: coefficiente di permeabilità alla CO ₂ nei tratti a temperatura decrescente.	113
5.8	Prove con temperatura a gradini: coefficiente di permeabilità al WV nei tratti a temperatura costante.	114
5.9	Prove con temperatura a gradini: coefficiente di permeabilità al WV nei tratti a temperatura crescente.	115

5.10	Prove con temperatura fluttuante: coefficiente di permeabilità al WV nei tratti a temperatura crescente.	116
5.11	Prove con temperatura fluttuante: coefficiente di permeabilità al WV nei tratti a temperatura decrescente. . . .	117
5.12	Prove con temperatura fluttuante: temperatura all'interno del cilindro e temperatura di rugiada all'interno del box.	118
5.13	Prove con temperatura a gradini: coefficiente di permeabilità all'ossigeno nei tratti a temperatura costante. . . .	119
5.14	Prove con temperatura a gradini: coefficiente di permeabilità all'ossigeno nei tratti a temperatura crescente. . .	120
5.15	Prove con temperatura fluttuante: coefficiente di permeabilità all'ossigeno nei tratti a temperatura crescente. . .	121
5.16	Prove con temperatura fluttuante: coefficiente di permeabilità all'ossigeno nei tratti a temperatura decrescente. .	122

Elenco delle tabelle

4.1	Caratteristiche essenziali dei film utilizzati per le prove.	74
4.2	Dati per la calibrazione dei sensori di temperatura. . . .	77
4.3	Risultati della regressione lineare della temperatura di riferimento su quella misurata dai sensori.	78
5.1	Sintesi statistica dei dati di permeabilità alla CO ₂ nei tratti a temperatura costante.	111
5.2	Sintesi statistica dei dati di permeabilità al vapore acqueo nei tratti a temperatura costante.	115
5.3	Sintesi statistica dei dati di permeabilità all'ossigeno nei tratti a temperatura costante.	120

Premessa

Tutti i prodotti ortofrutticoli, tranne poche eccezioni, dopo la raccolta o nel corso di ogni fase della loro trasformazione e del loro consumo, vanno incontro ad alterazioni di varia natura che comportano una perdita di qualità, con una velocità dipendente dal tipo e composizione dell'alimento, dalle tecnologie impiegate per la sua trasformazione, la sua conservazione, la sua distribuzione e il suo consumo.

La vita di un prodotto ortofrutticolo si articola in tre fasi: crescita, maturazione e senescenza. In particolare, le ultime due si collocano prevalentemente nel periodo di post-raccolta. Infatti, i prodotti ortofrutticoli freschi sono caratterizzati da un metabolismo attivo, nel senso che continuano a vivere anche dopo la raccolta.

Un'importante caratteristica di frutta e ortaggi in post-raccolta è il mantenimento dei processi di respirazione e traspirazione, che comportano perdita di acqua e substrati e il conseguente sviluppo di calore. Ciò avviene con consumo di ossigeno esterno e conseguente rilascio di anidride carbonica.

La fisiologia dei prodotti ortofrutticoli è essenzialmente riconducibile alla respirazione: si tratta di un processo metabolico che fornisce ai tessuti l'energia per i processi biochimici. La respirazione consiste nella demolizione ossidativa delle risorse, quali zuccheri, lipidi e acidi organici, a molecole più semplici come acqua e anidride carbonica, con liberazione di energia.

L'andamento della respirazione dei prodotti ortofrutticoli permette

di operare un'importante differenza tra frutti climaterici e non climaterici. I primi sono caratterizzati dalla capacità di maturare anche dopo la raccolta e pertanto diventano difficili da conservare, tanto che una delle maggiori problematiche nel settore dell'ortofrutta è proprio quella di mantenere il più a lungo possibile la *shelf-life* di questi prodotti. Una loro caratteristica importante è l'abbondante sintesi di etilene, chiamato anche ormone della maturazione. I prodotti non climaterici, invece, mantengono inalterate le loro caratteristiche qualitative anche dopo la raccolta e non manifestano alcun incremento significativo nella sintesi di etilene.

La qualità e la sicurezza degli alimenti nel corso di tutta la filiera produttiva e distributiva può essere, e in taluni casi è, garantita anche dalla scelta adeguata dei materiali di confezionamento, ma ancor più dalle tecnologie di condizionamento, in cui l'imballaggio non è solo deputato a contenere, ma anche a preservare. La conservazione delle caratteristiche qualitative proprie di ciascuna categoria di prodotti alimentari, con il fine ultimo di offrire al consumatore un prodotto conservabile per ragionevoli lassi di tempo e con elevati livelli qualitativi (igienici, nutrizionali, sensoriali), non può prescindere dalla conoscenza della natura chimica e biochimica degli alimenti stessi, da correlare alle prestazioni offerte dai materiali e dalle confezioni ad essi destinati. In quest'ottica, lo studio e la ricerca nel settore del condizionamento alimentare vanno intesi come lo studio delle interazioni tra prodotti alimentari, materiali di confezionamento, e imballaggi finiti.

Tra le interazioni che possono crearsi tra gli alimenti e gli imballaggi, la diffusione di molecole dalla o nella matrice polimerica riveste un particolare interesse. I fenomeni di adsorbimento/assorbimento di aromi da parte di alcuni materiali polimerici possono infatti privare il prodotto di componenti importanti ed essenziali alla definizione del suo *flavour*, oltre a creare condizioni che talvolta fanno decadere anche al-

cune importanti prestazioni funzionali dei materiali, quali la barriera ai gas e al vapor d'acqua. Di contro, possono trasferirsi molecole estranee e potenzialmente pericolose dai materiali agli alimenti (migrazione), oppure molecole con effetto conservante (diffusione controllata), quali antimicrobici naturali e antiossidanti.

Dunque, lo studio di tutti i fenomeni diffusivi a carico della matrice alimentare e di quella polimerica riveste una particolare importanza sia che si voglia tenere sotto controllo la contaminazione dell'alimento, oppure migliorare le prestazioni dei materiali, o ancora impiegare il materiale di confezionamento per veicolare sostanze utili al prodotto alimentare.

Nel caso del mio lavoro di ricerca, i prodotti alimentari di interesse sono tutti quelli riconducibili alla categoria dei prodotti freschi confezionati. Tali prodotti, caratterizzati da una sostanziale fragilità dal punto di vista della conservazione, presentano una *shelf-life* piuttosto breve.

Gli studi di *shelf-life* sono una parte essenziale dello sviluppo di un prodotto alimentare; oggi obiettivo del produttore è quello di fornire prodotti con la vita da scaffale più lunga possibile, compatibilmente con i costi. D'altra parte, la richiesta da parte di un mercato sempre più esigente di prodotti freschi e conservabili più a lungo possibile, spinge la ricerca a trovare soluzioni ideali per tale obiettivo.

Scopo del mio lavoro di tesi è stato quello di ricercare un nuovo metodo di determinazione e calcolo della permeabilità ai gas e al vapore acqueo, fattore chiave nel prolungare la *shelf-life* degli alimenti, di film plastici e biodegradabili usati per il confezionamento di frutta e vegetali freschi/freschissimi, confezionati senza l'impiego della MAP (atmosfera modificata).

Capitolo 1

Post-harvest di frutta e vegetali

1.1 Aspetti generali sul post-harvest

Ultimo segmento della filiera produttiva in ordine temporale, la fase post-raccolta rappresenta un passaggio di fondamentale importanza al fine di fornire al consumatore prodotti orticoli e frutticoli di elevato livello qualitativo, dall'aspetto perfetto e dai colori naturali, garantendo al contempo la conservazione delle loro caratteristiche organolettiche e sanitarie e una corretta durata della loro *shelf-life*.

Tutti i prodotti agricoli, tranne rare eccezioni, dopo la raccolta e durante le diverse fasi che intervengono nel processo di trasformazione, vanno incontro ad alterazioni di varia natura che spesso comportano una perdita di qualità con una velocità dipendente dal tipo e composizione del prodotto e dalle tecnologie impiegate per la sua trasformazione, conservazione, distribuzione e consumo.

Con l'operazione di raccolta termina il processo di assorbimento dei metaboliti e delle sostanze di riserva (zuccheri semplici, vitamine, sostanze fenoliche, amido, ecc.) ed inizia quello di senescenza, processo spontaneo ed endogeno a carattere degenerativo. Dopo la raccolta i frutti sono, infatti, soggetti alla modificazione dei caratteri qualitativi, all'insorgenza di fenomeni di senescenza e ad alterazioni infettive e fisiologiche che producono scarti e limitano la serbevolezza. Questo

processo di senescenza, che non può essere fermato ma soltanto rallentato, è caratterizzato da una serie di reazioni degenerative che provocano cambiamenti biochimici, sensoriali, fisiologici. In aggiunta, l'elevatissima percentuale di acqua generalmente presente, rende questi prodotti particolarmente soggetti agli attacchi da parte di funghi e batteri.

I prodotti ortofrutticoli, in particolare, sono caratterizzati da una elevata deperibilità soprattutto durante la fase post-raccolta, momento in cui è possibile rallentare i normali processi di maturazione e senescenza applicando opportune tecnologie di confezionamento e refrigerazione. È per tale ragione che la fase post-raccolta dei prodotti ortofrutticoli freschi sta diventando sempre più importante. Il motivo di questo sviluppo è da ricercare nell'intensa movimentazione di cui sono oggetto questi prodotti all'interno dello stesso continente, tra continenti e tra un emisfero e l'altro. Questo interscambio continuo determina la necessità di far fronte a problemi di carattere fitopatologico (trattamenti post-raccolta), fisiologico (maturazioni non ottimali), tecnologico (packaging, mezzi di trasporto, celle di stoccaggio) e anche di carattere logistico e, in definitiva, economico.

Ai prodotti ortofrutticoli confezionati si richiedono standard qualitativi sempre più elevati, devono mantenere un aspetto "fresco e naturale", quindi presentare un colore accettabile, essere privi di ammaccature e dotati di ottima consistenza. Le fasi critiche durante lo stoccaggio e il confezionamento sono molte e dovute in modo particolare al fatto che, comunque, rispetto agli altri prodotti alimentari, si tratta di organismi viventi con una elevata attività metabolica mantenuta anche nella fase post-raccolta. Il potenziale qualitativo viene prodotto in campo attraverso il corretto impiego delle tecniche colturali e la scelta dell'ideale epoca di raccolta, ma deve essere mantenuto con l'adozione di opportune tecnologie durante tutte le fasi interposte tra la raccolta e il consumo (lavorazione in magazzino, conservazione, trasporto, sosta nei

punti vendita).

Per i prodotti ortofrutticoli la temperatura è uno dei parametri più importanti nel mantenimento della qualità, tanto che quasi tutte le reazioni metaboliche dipendono proprio da essa. Tutti i passaggi del ciclo produttivo, dalla raccolta alla vendita, devono avvenire alle temperature più basse possibili: il mantenimento della catena del freddo è il fattore chiave per assicurare una lunga *shelf-life* al prodotto, anche se comunque è utile tenere presente che ogni frutto ed ortaggio mostra un comportamento variabile alle diverse temperature. La temperatura ottimale di conservazione è quella che riesce a ridurre al minimo tutte le reazioni di deterioramento, senza causare alterazioni nel prodotto: in questo modo il vegetale si conserva per maggior tempo, mantenendo tutte le sue caratteristiche qualitative.

Altro parametro importante è l'umidità relativa di conservazione: se è troppo bassa può causare danni da traspirazione (rammollimento, perdita di peso), aumentare la respirazione e quindi rendere il prodotto non vendibile.

1.2 Alterazioni degli alimenti

Il deterioramento dei cibi e delle derrate alimentari costituisce un problema che l'uomo, da tempi immemorabili, ha cercato di risolvere. La cottura, l'essiccamento, l'affumicamento, la salagione, la trasformazione di alimenti deperibili in altri più stabili, sono strategie utilizzate nel corso dei millenni allo scopo di conservare il più a lungo possibile gli alimenti.

L'alterazione di un alimento può essere definita come qualsiasi cambiamento che rende un prodotto inaccettabile per il consumo umano. Basti pensare che i danni economici, sia per l'industria alimentare sia per il consumatore, conseguenti l'alterazione degli alimenti sono inesti-

mabili. Per questo motivo la produzione di alimenti stabili nei confronti delle alterazioni è stato ed è un obbiettivo ed una esigenza sempre crescente nel campo della ricerca.

Gli alimenti freschi come frutta e verdura, in assenza di adeguati provvedimenti di conservazione, vanno incontro ad alterazioni chimiche e fisiche in un tempo più o meno lungo. Occorre pertanto conoscere bene le cause delle alterazioni per poter contrastare o contenere il processo di deterioramento, cercando allo stesso tempo di preservare il più possibile le caratteristiche organolettiche e nutritive dell'alimento conservato.

Conoscere i cambiamenti biologici, chimici e fisici che si verificano negli alimenti durante la lavorazione e lo stoccaggio e come ne influenzano la qualità, è importante per poter scegliere il materiale di confezionamento più adatto, perché la velocità e l'entità di queste modificazioni possono in alcuni casi essere ridotte al minimo tramite un confezionamento appropriato.

Il deterioramento degli alimenti confezionati, quindi della maggior parte degli alimenti, dipende prevalentemente dagli scambi tra interno ed esterno della confezione, durante lo stoccaggio e la distribuzione. Per esempio, ci può essere un passaggio di umidità dall'esterno all'interno di confezioni di prodotti secchi, o un passaggio di odori sgradevoli dall'esterno all'interno di confezioni in prodotti con un elevato contenuto in grassi.

Oltre a proteggere e preservare l'alimento dai fenomeni di trasporto, la confezione deve anche proteggere il prodotto dai danni meccanici. Alcuni tipi di deterioramento possono verificarsi anche se non c'è trasferimento di massa o di calore tra l'imballaggio e l'ambiente esterno, ma spesso la confezione consente di prolungare la *shelf-life* dell'alimento. È importante considerare la confezione come parte integrante della lavorazione dell'alimento, del marketing e della distribuzione.

Il confezionamento è correlato alla sicurezza dell'alimento in due di-

versi modi. Innanzitutto, se il materiale di confezionamento non fornisce un'adeguata barriera, i microrganismi possono attaccare l'alimento e renderlo insicuro. La contaminazione microbica può essere facilitata ed anche incrementata dal fatto che il materiale di confezionamento è permeabile, ad esempio, all'umidità o all'ossigeno. In secondo luogo, in certe situazioni può determinarsi una migrazione di sostanze tossiche dal materiale di confezionamento all'alimento. Questo fenomeno influisce sulla salubrità dell'alimento. Possono inoltre verificarsi migrazioni di altre sostanze che, pur non essendo pericolose per la salute del consumatore, interferiscono con la qualità del prodotto.

Oggi conoscere quale tipo di reazioni di deterioramento influenzano la qualità degli alimenti è il primo passo per studiare prima e progettare poi una confezione che riduca al minimo i cambiamenti qualitativi negativi e massimizzi lo sviluppo ed il mantenimento delle proprietà desiderate. Una volta compresa la natura di tali reazioni, è necessario capire quali fattori ne regolino la velocità, in modo da tenere sotto controllo i cambiamenti che si verificano durante la conservazione del prodotto confezionato.

Durante il XIX secolo, in seguito agli studi e alle scoperte di numerosi scienziati, primo fra tutti Pasteur, i microrganismi vennero riconosciuti come i principali responsabili dei fenomeni di alterazione e trasformazione delle sostanze organiche. Successivamente apparve chiaro come l'attività microbica fosse mediata da enzimi, molecole di natura proteica, presenti in tutte le cellule, o da queste prodotte, con funzione di catalizzatori, indispensabili per lo svolgersi di qualsiasi reazione metabolica.

Accanto alle reazioni enzimatiche, di natura biologica, tra le cause di alterazione sono state individuate anche reazioni chimiche, non mediate da enzimi. Queste, insieme agli agenti fisici, contribuiscono in maniera sostanziale al deterioramento delle sostanze alimentari. Pertanto si pos-

sono schematizzare le cause di alterazione degli alimenti in due gruppi tra loro concatenati:

1. cause biologiche:

- enzimi presenti nell'alimento;
- microrganismi.

2. cause chimico-fisiche:

- ossigeno;
- radiazioni;
- calore;
- variazioni nel contenuto di acqua.

1.3 Alterazioni biologiche

1.3.1 Enzimi

Le principali reazioni di degradazione, come idrolisi e ossidazione, sono attivate da enzimi presenti nell'alimento o appartenenti ai microrganismi che lo contaminano. Gli alimenti naturali sono organismi di origine vegetale o animale, parti o prodotti di essi. I tessuti e le cellule che li compongono conservano il loro patrimonio enzimatico e gli enzimi coinvolti nei fenomeni di autolisi sono di solito le perossidasi, le lipasi, le glicosidasi e le peptidasi. Con la morte dell'organismo, gli enzimi in esso contenuti danno avvio ai fenomeni di autodigestione cellulare.

Gli enzimi sono proteine complesse in grado di agire da catalizzatori, accelerando di tantissimo le normali reazioni chimiche. Capire i meccanismi biologici che controllano l'attività degli enzimi ed i meccanismi biochimici con cui gli enzimi agiscono, permette agli operatori alimentari di utilizzare questi catalizzatori in modo efficace nella lavorazione

degli alimenti. Quanto al confezionamento, conoscere l'attività enzimatica permette di comprendere meglio le implicazioni dell'usare una particolare forma di confezionamento anziché un'altra.

L'esito dell'utilizzo degli enzimi nella lavorazione di un alimento è spesso determinato dalle condizioni all'interno e all'esterno del prodotto. Per tenere sotto controllo l'attività enzimatica durante la lavorazione degli alimenti è necessario tenere sotto controllo tali condizioni. I principali fattori con cui tenere sotto controllo l'attività enzimatica sono temperatura, attività dell'acqua, pH, sostanze chimiche che possono inibire l'azione degli enzimi, alterazioni del substrato, alterazione dei prodotti, ecc.

Tre di questi fattori sono molto importanti per una corretta progettazione della confezione. Il primo è la temperatura, cioè la capacità di una confezione di mantenere bassa la temperatura del prodotto in modo da ritardare l'attività enzimatica e permettere di conseguenza un prolungamento della *shelf-life*. Il secondo fattore è l'attività dell'acqua, perché la velocità delle reazioni enzimatiche dipende dalla disponibilità di acqua; un basso tenore di umidità può notevolmente ridurre l'attività enzimatica. Il terzo fattore è un cambiamento del substrato, causato soprattutto dall'ingresso di ossigeno nella confezione.

1.3.2 Microrganismi

Tra le cause biologiche sono da annoverare anche i microrganismi presenti nella maggior parte degli alimenti, che costituiscono un terreno adatto per la loro crescita e riproduzione perché ricchi di composti organici. I microrganismi crescono a spese dei composti organici dell'alimento alterandolo e degradandolo. I due principali gruppi di microrganismi presenti negli alimenti sono batteri e funghi.

I microrganismi possono intervenire sugli alimenti conferendo al prodotto anche caratteristiche indesiderate. Possono costituire una parte

essenziale del processo di trasformazione o di conservazione dell'alimento o, entrando in contatto con l'alimento in modo accidentale, possono alterarlo. Poiché di solito la carica microbica, naturalmente presente, è molto bassa, si ottengono risultati evidenti solo dopo una loro intensa moltiplicazione.

L'azione microbica si sviluppa in due direzioni fondamentali:

1. Alterazione dei caratteri organolettici e del valore nutritivo. I batteri possono alterare la composizione chimica degli alimenti in quanto determinano:
 - idrolisi delle proteine e degradazione degli amminoacidi (putrefazione);
 - idrolisi dei lipidi con conseguente irrancidimento;
 - idrolisi dei carboidrati e ossidazione degli alcoli.

Tutto ciò si traduce in cambiamenti più o meno sensibili dei caratteri organolettici, con formazione di sapori e odori sgradevoli, rammollimenti, marciumi, alterazioni del colore, ammuffimenti superficiali.

2. Compromissione della salubrità. Qualsiasi alimento alterato per processi di decomposizione provocati dalla normale flora saprofitica può causare disturbi intestinali più o meno gravi. Se poi l'alimento viene contaminato con microrganismi patogeni come virus e batteri, può diventare veicolo di malattie infettive o causa di tossinfezioni.

1.4 Alterazioni chimico-fisiche

Molte delle reazioni chimiche che si verificano negli alimenti possono diminuirne la qualità nutrizionale e sensoriale. La velocità di queste reazioni dipende da numerosi fattori tra cui luce, concentrazione di ossigeno, calore, radiazioni e attività dell'acqua. In alcune circostanze la

confezione può avere un ruolo primario nel controllare questi fattori e può direttamente aiutare a controllare anche la velocità delle reazioni chimiche di deterioramento.

L'esposizione degli alimenti all'*ossigeno* provoca irrancidimento nelle sostanze ricche di grassi insaturi, perdita di aroma e inattivazione di vitamine. In associazione ad enzimi è causa degli imbrunimenti della frutta e della verdura tagliata. Le quantità di ossigeno sufficienti per alterare le caratteristiche organolettiche degli alimenti sono molto piccole: bastano infatti poche parti per milione.

La *luce*, i *raggi UV* e *IR* sono responsabili di reazioni a catena quali l'irrancidimento ossidativo oppure della perdita di valore nutritivo per inattivazione di alcune vitamine. Luce ed ossigeno, insieme o da soli, possono provocare cambiamenti sensoriali in molti alimenti provocando odori e sapori sgradevoli. I raggi infrarossi invece determinano un aumento della temperatura.

Il *calore* causa indirettamente le alterazioni poiché accelera le reazioni chimiche ed enzimatiche e la riproduzione microbica. Inoltre, un'elevata temperatura ambiente facilita la disidratazione degli alimenti e influisce su tutti i parametri di qualità.

Possono verificarsi *variazioni nel contenuto idrico* sia per disidratazione che per assorbimento di umidità. La disidratazione, causata da un'eccessiva evaporazione, provoca l'avvizzimento dei vegetali, viceversa, l'assorbimento di umidità risulta essere dannoso per tutti gli alimenti essiccati, provocando ad esempio rammollimento e perdita di fragranza e freschezza nei prodotti da forno, tendenza a raggrumarsi nei cibi disidratati, ecc. Inoltre, l'eccesso di umidità favorisce lo sviluppo di muffe, lieviti e batteri, la rancidità dei grassi e le trasformazioni enzimatiche.

Oltre alle alterazioni chimiche ricordate, che possono influenzare negativamente le caratteristiche sensoriali degli alimenti, possono verificarsi altri cambiamenti chimici in grado di influenzare il valore nutrizionale

a seguito della trasformazione di vitamine, proteine e lipidi.

Capitolo 2

Packaging

2.1 Cosa si intende per packaging

Packaging è un termine inglese per indicare genericamente sia l'imballaggio che le attività riguardanti le operazioni di confezionamento dei prodotti. Anche in Italia, oggi, è molto diffusa l'usanza di riferirsi all'imballaggio con il termine packaging, che ha però un'accezione più ampia, riferendosi non solo alla materialità dell'imballaggio, ma anche agli aspetti immateriali riguardanti il processo produttivo, industriale ed estetico. La lingua italiana non dispone di un analogo termine e utilizza il termine imballaggio per indicare “qualsiasi involucro usato per racchiudervi e proteggere la merce da spedire o trasportare” e il termine condizionamento per indicare le operazioni di confezionamento (Vocabolario Treccani, 2000).

Nella definizione di packaging aspetto funzionale e comunicativo si accoppiano, mentre nell'italiano imballaggio si rimane ancorati all'idea di contenitore destinato al trasporto o alla distribuzione. Se l'imballaggio resta pura copertura delle merci, il packaging acquista un valore aggiunto: assegna personalità al prodotto, diventando un abito significativo capace di generare nel consumatore emozioni relative al proprio campo d'appartenenza.

A livello normativo esiste una definizione di legge: infatti, il termi-

ne “imballaggio” per la normativa legale e regolamentare italiana, è “il prodotto, composto di materiali di qualsiasi natura, adibito a contenere e a proteggere determinate merci, dalle materie prime ai prodotti finiti, a consentire la loro manipolazione e la loro consegna dal produttore al consumatore o all’utente, e ad assicurare la loro presentazione, nonché gli articoli a perdere usati allo stesso scopo” (art. 35, lett. a), ex D.Lgs. 22/97, ora art. 218 del D.Lgs. 3 aprile del 2010 n. 152 (recante Norme in materia ambientale).

L’imballaggio deve rispettare una serie di obiettivi, quali proteggere la merce, essere economico, e rispettare un equilibrio tra le sue prestazioni e il suo costo, sia dal punto di vista del materiale impiegato, sia da quello del tempo richiesto per realizzare l’operazione di imballaggio. Dal punto di vista ecologico è importante che per gli imballaggi vengano usati materiali facilmente riciclabili e nelle minori quantità possibili.

Gli imballaggi, secondo la classificazione riportata nel Decreto Ronchi (22/97), sono distinti in tre tipologie o categorie funzionali: imballo primario, imballo secondario, imballo terziario.

- Imballaggio primario (per la vendita): si intende “l’imballaggio concepito in modo da costituire, nel punto di vendita, un’unità di vendita per l’utente finale o per il consumatore” (ad esempio, bottiglia d’acqua, vaschette di alluminio per alimenti, involucri per snack). Esso è posto a diretto contatto con il prodotto e ha la funzione di protezione chimico-fisica nei riguardi dei fattori ambientali che possono causarne la degradazione, e la funzione conservativa nei riguardi delle caratteristiche stesse del prodotto (umidità relativa, aromi).
- Imballaggio secondario (multiplo): si intende “l’imballaggio concepito in modo da costituire, nel punto vendita, il raggruppamento di un certo numero di unità di vendita, indipendentemente dal fatto che sia venduto come tale all’utente finale o al consumatore, o che

serva soltanto a facilitare il rifornimento degli scaffali nel punto di vendita. Esso può essere rimosso dal prodotto senza alterarne le caratteristiche” (ad esempio, una scatola contenente diverse barrette di cioccolato). Deve garantire al prodotto confezionato protezione meccanica da tutte le sollecitazioni alle quali è sottoposto durante le operazioni di immagazzinamento e trasporto.

- Imballaggio terziario (per il trasporto): si intende “l’imballaggio concepito in modo da facilitare la manipolazione e il trasporto di un certo numero di unità di vendita oppure imballaggi multipli per evitare la loro manipolazione e i danni connessi al trasporto”. Per spostare con facilità i prodotti sono stati progettati “imballaggi per unità di carico”, idonei all’ottimizzazione dello stoccaggio meccanico e degli spostamenti dallo stabilimento di produzione al punto di vendita (ad esempio, grande scatolone contenente diverse scatole di cracker, o il pallet).

Da questa definizione si comprende che l’imballaggio (primario) che si usa quotidianamente in quanto consumatori, costituisce solo una parte dell’universo degli imballaggi. Tale universo si articola in una serie di altri prodotti complementari (scatoloni, pallet, plastiche termoretraibili, imbottiture, ecc.) che compongono circa il 50% del totale. L’imballaggio secondario e quello terziario hanno solo la funzione di facilitare i movimenti ed il trasporto degli alimenti.

2.2 Cenni storici sul packaging

La funzione per il quale il packaging nasce è quella di cura e protezione. Oggi grazie all’enorme sviluppo della grande distribuzione organizzata (GD e GDO), il packaging è divenuto soprattutto un mezzo per comunicare e passare informazioni; un punto di contatto e di comunicazione tra il consumatore esterno e il prodotto interno.

Sebbene una qualche forma di packaging sia sempre stata utilizzata per contenere e proteggere i prodotti, negli ultimi due secoli si è verificato un grande sviluppo e oggi, soprattutto in risposta alla domanda commerciale, il packaging è infinitamente più sofisticato e sviluppato che in qualsiasi altro periodo della sua storia. Nel moderno mondo delle reti di trasporto, la distribuzione e la vendita al dettaglio dipendono completamente dal packaging, mezzo necessario per muovere e proteggere le merci nel passaggio dal luogo della produzione a quello del consumo.

La confezione di un prodotto, per certi versi scontata (ovvia), opportunamente corredata, può diventare uno strumento d'informazione, un *media pubblicitario* portatile e quindi parte del prodotto stesso, ampliando notevolmente la funzione primaria del packaging, che rimane sempre quella di contenere e di proteggere.

Le origini del moderno packaging si possono far risalire alla fine del diciottesimo secolo, quando la Rivoluzione Industriale introdusse massicci cambiamenti nell'industria manifatturiera. L'Enciclopedia Britannica descrive così questo grande evento storico: “il cambiamento che ha trasportato le popolazioni dedite alle attività agricole e ai mercati in una società industriale con connessioni mondiali”. Mentre prima della Rivoluzione Industriale la maggior parte dei processi di produzione era basata quasi esclusivamente sul lavoro manuale e sulla produzione limitata di merci, l'introduzione della meccanizzazione su larga scala consentì la produzione di quantità sempre più notevoli di articoli. Da ciò nacque l'esigenza di conservare, proteggere e differenziare i prodotti: si svilupparono soprattutto scatole di metallo, più adatte del cartone alla vendita di merce deteriorabile, come biscotti o pasticceria, per i quali era necessario un elevato grado di protezione.

All'inizio del Novecento si chiese alla confezione di proteggere il contenuto durante il trasporto e di presentarlo all'ipotetico acquirente con un “vestito elegante”, che ne esaltasse la forma e soddisfacesse il deside-

rio visivo. La bellezza è una prerogativa assolutamente necessaria per l'involucro, che viene sentito ancora come un oggetto totalmente indipendente dal contenuto (l'uno da consumare, l'altro da collezionare). Nella realtà commerciale è entrato un nuovo venditore, un "venditore silente", un soggetto non dotato di parola, ma pronto a lanciare messaggi nel circuito linguistico ed abile a farsi capire.

Merce, acquirente, luogo di vendita e produttore sono i soggetti del mercato, tra i quali si vanno ora ad instaurare nuovi e differenti rapporti: al centro del sistema c'è la confezione che, da una parte cerca il dialogo diretto con il consumatore, bisognoso di assicurazione perché ha perduto ogni contatto diretto con il luogo e i soggetti di produzione, dall'altra risponde alle esigenze distributive, ai problemi di conservazione, d'immagazzinamento e disposizione dei prodotti nel punto vendita.

Inoltre, se le merci aumentano in termini quantitativi, necessitano di un tratto distintivo, funzionale o estetico o di entrambi, per essere riconoscibili tra la folla di prodotti che animano gli scaffali dei supermercati. È a questo punto che l'imballaggio comincia ad esercitare funzioni differenti: secondo Philip Kotler, protezione ed economia, strettamente legate alla realtà produttivo-distributiva dell'azienda, non scindibili da comodità e promozione, più vicine alla sfera d'interesse del consumatore, che tendono ad acquistare un ruolo sempre più pregnante attirando l'attenzione attraverso soluzioni innovative ed efficienti.

La necessità di proteggere il prodotto è la motivazione originaria che ha provocato la nascita di un embrionale imballaggio, trasformatosi poi in uno strumento distributivo quando la produzione di massa ha reso accessibili consumi una volta esclusivi; una funzione ormai nascosta nella realtà consumistica che considera acquisita la circolazione d'ogni tipo di merce.

Il packaging, cui possono essere conferite forti connotazioni di praticità, è certamente uno degli strumenti principali attraverso il quale è

possibile assecondare l'esigenza di un consumatore che ha scelto la comodità come prerequisito per l'accesso a più elevati livelli di benessere: quanto, però, quest'attenzione alla praticità dipenda dalla richiesta dei consumatori e quanto corrisponda ad un'esigenza di diversificazione delle aziende, è difficile da dire. Vale la pena soffermarsi sull'aspetto della comodità in quanto il mercato odierno ha prodotto e continua quotidianamente a creare soluzioni nuove e differenti per offrire garanzie a lungo termine sulla qualità del prodotto, per trasformare il rituale del pasto in un atto tanto funzionale quanto veloce e per rendere il consumo "possibile" in qualsiasi momento.

La vera trasformazione che investe il mondo del packaging, mutandone le funzioni in maniera abbastanza radicale, risale al dopoguerra e in particolare agli anni Cinquanta, momento in cui anche l'Europa conobbe il consumo di massa e soprattutto i sistemi moderni di distribuzione, tra i quali è senza dubbio la vendita *self-service* a modificare la realtà dei prodotti, che hanno il dovere e il diritto di possedere una confezione per entrare nel circuito commerciale. Infatti, dopo la Seconda Guerra Mondiale e negli anni '50, il tasso delle nascite fu così grande da attribuire a questo periodo il nome di *baby boom*. Le stime demografiche, lo studio delle tendenze e della struttura della popolazione, vennero universalmente riconosciute come fattori importanti per il *design* dei prodotti e degli imballaggi.

I *fast-food* comparirono negli anni '50 e di conseguenza si manifestò la richiesta di nuovi tipi di imballaggi. Per la prima volta il consumatore si trovò a contatto con imballaggi monouso. Al boom dei fast-food si aggiunsero altri due fattori che influenzarono il mondo dell'imballaggio: il livello crescente di attenzione alla salute ed alla salubrità dei prodotti alimentari e la tendenza sempre maggiore a mangiare fuori casa. Sempre negli anni '50 si registrò anche la crescita delle confezioni dei cibi pronti, come le miscele per torte, i piatti pronti da riscaldare e i preparati

per sughi. Grazie alla tecnologia in rapida crescita, tra i materiali da imballaggio si aggiunsero le materie plastiche derivate dal petrolio.

Con gli anni '70 e '80 arrivarono numerosi cambiamenti, molti dei quali legislativi. Le chiusure a prova di bambini divennero obbligatorie per alcuni prodotti. Per altri prodotti, invece, furono introdotte le chiusure a prova di manomissione. La legislazione sull'etichettatura ha richiesto la lista degli ingredienti dei prodotti alimentari. Sono stati raggiunti accordi internazionali per eliminare gradualmente l'uso di clorofluorocarburi (CFC), responsabili dell'assottigliamento dello strato di ozono. Gli standard di accettazione dei nuovi materiali sono stati innalzati.

L'involucro può essere definito una "ricerca di forme tridimensionali, capaci di contenere in maniera opportuna, funzionale ed estetica" un bene destinato alla vendita (Bucchetti, 1990). Ma i termini opportuno, funzionale ed estetico assumono nel corso del secolo differenti significati.

Oggi il packaging rappresenta un fattore chiave nella conservazione degli alimenti. Da materiale usato come semplice contenitore, diventa sempre più un mezzo in grado di ridurre la velocità di decadimento qualitativo del prodotto, proteggendolo dalla contaminazione microbiologica e chimica, assicurando nel contempo vantaggi d'uso, dal trasporto alla conservazione domestica.

Ovviamente, affinché tali procedimenti di stabilizzazione degli alimenti raggiungano l'obiettivo di prolungamento della *shelf-life*, la progettazione o la scelta dei materiali e dei sistemi di confezionamento devono essere particolarmente oculate. È necessario quindi conoscere esattamente le caratteristiche del prodotto da conservare e quelle dei materiali impiegati nel packaging, considerando tutte le possibili modificazioni che possono verificarsi nel periodo intercorrente tra la produzione ed il consumo.

In definitiva, quello che va analizzato è l'insieme inscindibile alimento-

contenitore. Al fine di salvaguardare la salute del consumatore e le caratteristiche qualitative dell'alimento è, quindi, fondamentale conoscere la costituzione chimica ed il comportamento dei materiali utilizzati, nonché la natura e l'entità delle eventuali contaminazioni dovute a fenomeni di migrazione o cessioni di componenti o additivi del materiale.

2.3 Funzioni del packaging

2.3.1 Aspetti generali

L'imballaggio ha diverse e molteplici funzioni, le cui principali sono di proteggere il contenuto da contaminazioni, deterioramento e facilitare il trasporto e la conservazione delle merci. Contribuendo alla creazione e alla riconoscibilità dei loro marchi (*brand*), dà pieno significato alla pubblicità e consente la distribuzione su larga scala.

Nel 1985 la *Codex Alimentarius Commission* aveva definito le funzioni dell'imballaggio alimentare nel seguente modo: "l'alimento è confezionato per preservarne qualità e freschezza, risultare più attraente per il consumatore e per facilitare conservazione e distribuzione". Forse perché molto sintetica, questa definizione oggi sembra troppo restrittiva a chi ha il compito di progettare e sviluppare un imballaggio destinato al settore alimentare.

Le funzioni fondamentali che, da un punto di vista tecnico, l'imballaggio deve assolvere rispetto al prodotto sono:

1. Funzioni tecniche:

- **Contenimento:** alimenti liquidi o in polvere necessitano più di altri di questa funzione.
- **Protezione e conservazione:** la funzione di protezione dell'imballaggio è quella più immediata e va intesa in senso ampio. L'imballaggio deve fornire il livello di protezione necessario per

garantire l'integrità del prodotto durante le movimentazioni, garantire l'igiene, e proteggere il prodotto dall'ambiente esterno. La protezione spesso è considerata la funzione primaria dell'imballaggio. Queste funzioni sono direttamente correlate alla composizione dell'alimento e al tipo di trattamento a cui viene sottoposto.

- Distribuzione: deve consentire il trasporto, essere pratico da utilizzare.

2. Funzioni di marketing;

3. Funzioni aggiuntive.

2.3.2 Funzioni tecniche

A differenza di altri prodotti che vengono imballati, gli alimenti sono sistemi dinamici con una *shelf-life* molto ridotta e con richieste in termini di packaging molto specifiche.

Per riuscire a comprendere e descrivere i requisiti richiesti agli imballaggi in termini di mantenimento della qualità, bisogna prima capire come viene definito il concetto stesso di *qualità*. Esistono infatti concetti di qualità diversa a seconda del soggetto della filiera: qualità agronomica per il produttore, qualità tecnologica per l'industria di trasformazione, qualità commerciale per il rivenditore. Per il consumatore, la qualità è un insieme di caratteristiche organolettiche, igienico-sanitarie, nutrizionali, etiche e di servizio.

Le caratteristiche igienico-sanitarie, nutrizionali e organolettiche possono essere modificate a causa di alterazioni fisiche e chimiche che avvengono durante la conservazione del prodotto, e a causa dell'eventuale crescita microbica. Alterazioni chimiche che portano a perdita di qualità sono: imbrunimento enzimatico e non enzimatico, idrolisi ed ossidazione dei lipidi e delle proteine, denaturazione delle proteine, degradazione

di pigmenti. Per limitare queste reazioni chimiche, l'imballaggio deve essere in grado di controllare uno o più dei seguenti fattori: la composizione dei gas attorno agli alimenti (ossigeno, anidride carbonica, azoto), l'attività dell'acqua, la luce e la temperatura.

Alterazioni fisiche che portano a perdita di qualità sono: perdita di consistenza, perdita di solubilità, perdita di acqua, ecc. I cambiamenti direttamente correlati con la perdita di acqua possono essere minimizzati controllando le migrazioni del vapor acqueo grazie a proprietà di barriera più o meno elevate. La perdita di qualità dovuta alla crescita microbica può essere ridotta grazie alla capacità dell'imballaggio di controllare le variazioni di fattori come attività dell'acqua, pH e la migrazione di nutrienti.

2.3.3 Funzioni di marketing

Spesso le differenze qualitative tra i prodotti di consumo di massa non sono evidenti al consumatore, per cui diventano strategici per l'impresa gli altri elementi del marketing, ciascuno dei quali influenza in modo diverso le decisioni di acquisto insieme a prezzo, prodotto, punto vendita e promozione.

I fattori che hanno contribuito all'utilizzo della confezione come strumento di marketing sono:

- Il libero servizio: nei supermercati i prodotti vengono posti in vendita con la tecnica del libero servizio, per cui la confezione deve svolgere molte funzioni di vendita come attirare l'attenzione del consumatore, descrivere le caratteristiche del prodotto, ispirare fiducia al consumatore e dare un'impressione generale favorevole.
- Il benessere del consumatore: i consumatori sono disposti a pagare qualcosa in più per la comodità, l'aspetto, l'affidabilità, il prestigio di una confezione migliore.

- Le opportunità innovative: una confezione innovativa può portare vantaggio per il consumatore e profitti per il produttore.

2.3.4 Funzioni ausiliarie

Alle funzioni tecniche e di marketing se ne possono aggiungere altre di altrettanta importanza come la funzione logistica, ecologica, commerciale e funzionale.

La *funzione logistica* dell'imballaggio consiste nella razionalizzazione degli spazi per la movimentazione e l'immagazzinamento delle merci. L'ottimizzazione dell'imballaggio primario e secondario determina in modo rilevante i costi della logistica di un'impresa.

La *funzione ecologica* dell'imballaggio ha assunto considerazione soprattutto negli ultimi tempi. Una volta consumato il prodotto, la confezione diventa un rifiuto da smaltire. In questo senso, la progettazione di un contenitore è sempre più pensata considerando l'impatto ambientale dello stesso. La Direttiva comunitaria 94/62/CE sugli imballaggi e i rifiuti di imballaggio ha come obiettivo proprio quello di armonizzare le misure nazionali relative alla gestione degli imballaggi e dei rifiuti di imballaggio sia per prevenire e ridurre l'impatto sull'ambiente, sia per garantire il funzionamento del mercato interno e prevenire l'insorgere di ostacoli agli scambi nonché distorsioni e restrizioni alla concorrenza.

In Italia, la gestione ambientale degli imballaggi sul territorio nazionale è regolata dal D.Lgs. 22/97 e poi dal D.Lgs. 152/06 aggiornato al 2008. Il Consorzio Nazionale Imballaggi (CONAI) ha come finalità da perseguire gli obiettivi di recupero e riciclo dei materiali di imballaggio previsti dalla legislazione europea. Il Decreto ha delegato al CONAI la gestione del passaggio da un sistema di gestione basato sulla discarica ad un sistema integrato basato sul recupero e sul riciclo dei rifiuti di imballaggio.

La *funzione commerciale* dell'imballaggio pone l'accento sull'aspetto comunicativo, tanto che l'imballaggio è definito come il “venditore silenzioso” (*silent seller*) proprio per indicare la sua importanza da un punto di vista del marketing, aumentata dalla trasformazione dei sistemi di distribuzione commerciale in forme a libero *self-service*.

Imballaggio funzionale o *Active Packaging* vuol dire una soluzione di packaging dove il materiale, il contenitore o una sua parte siano progettati per assolvere una funzione diversa e non tradizionalmente attribuita all'imballaggio, che passa in secondo piano, mentre vengono ricercate ed enfatizzate funzioni specializzate, legate al controllo di quei fenomeni, di varia natura, che determinano la riduzione della qualità e del gradimento del prodotto confezionato come ad esempio materiali in grado di assorbire l'umidità, contenitori in grado di esercitare un'azione sterilizzante, materiali che rilasciano gradualmente sostanze aromatizzate.

2.4 Principali materiali da imballaggio

I principali materiali che vengono usati per il confezionamento di prodotti alimentari sono:

- vetro;
- carta e cartone;
- metallo;
- materie plastiche.

Questi materiali presentano proprietà di barriera, fragilità e inerzia diverse. In base alle loro caratteristiche, i materiali risultano idonei o meno ad essere destinati ed usati per un particolare prodotto.

Il *vetro* rimane il principale materiale per la conservazione dei prodotti alimentari. Il suo successo è dovuto alle caratteristiche di trasparenza,

igienicità, inerzia chimica, impermeabilità e stabilità. Grazie alla sua versatilità, assume le forme più diverse ed è l'unico materiale riciclabile al 100%, senza alcun problema di produzione o di degrado qualitativo. Inoltre, è economico grazie all'abbondanza delle materie prime e alla possibilità di recupero e di riciclo. I suoi punti deboli rimangono la fragilità, l'energia necessaria alla produzione e il peso elevato, con conseguenti alti costi di trasporto.

Molto diffusi sono gli imballaggi di *materiale cartaceo*; l'impiego della carta e del cartone risulta molto vantaggioso sia per i costi energetici necessari alla produzione, sia per la possibilità di riciclaggio di questi materiali. Con l'arrivo delle materie plastiche, si è avuta la possibilità di applicare alla carta la plastica, migliorandone alcune caratteristiche e rendendo la carta adatta per molteplici usi, cosa prima impossibile. La carta è inoltre leggera, flessibile, ma anche, in base agli usi, rigida e resistente. I suoi punti deboli però rimangono le scarse proprietà di barriera nei confronti dei gas, la scarsa resistenza all'umidità e la debolezza meccanica.

L'*alluminio*, che rientra nella categoria degli imballaggi metallici, è leggero e flessibile, robusto ma con basso peso specifico, ed è a perfetta tenuta. Presenta una elevata conducibilità termica e resiste alle basse temperature. È inossidabile, ma viene corrosivo da alimenti acidi o salati. Grazie all'elevata quantità di metallo nei contenitori, è facilmente riciclabile.

Le *materie plastiche* sono prodotti chimici le cui materie prime derivano principalmente dal petrolio. In questi anni i polimeri hanno saputo conquistare una gran fetta di mercato e di applicazioni grazie al basso costo di produzione e trasporto e alla grande possibilità di impiego dovuta alle diverse tecniche di produzione e lavorazione. Le loro caratteristiche principali sono la durezza, la resistenza all'urto, l'impermeabilità all'acqua e la buona resistenza ad acidi e basi.

Hanno invece un effetto barriera medio-basso nei confronti dei gas e non sono biodegradabili. Infatti, alla materia prima di base vengono aggiunti diversi additivi (stabilizzanti, antiossidanti, plastificanti, lubrificanti, ecc.) che rendono impossibile individuare, separare e riciclare i vari materiali plastici. Il riciclaggio delle materie plastiche è fortemente anti-economico e ha reso la discarica nel terreno l'alternativa migliore da un punto di vista economico, ma non da un punto di vista ambientale.

È facile capire come la progettazione di un imballaggio sia un processo molto complesso. La scelta del contenitore in base all'alimento richiede come prima cosa una verifica dell'idoneità igienica. In particolare, è importante esaminare la natura del prodotto, le tecnologie di condizionamento e confezionamento e le condizioni di trasporto e stoccaggio dell'imballo. In generale, quello che oggi viene analizzato prima della realizzazione di un materiale di imballaggio destinato ad un alimento, è il complesso alimento-materiale, al quale si aggiunge anche un terzo elemento, guardato con attenzione sempre maggiore, ovvero l'ambiente. Ovviamente, la scelta finale tra i diversi materiali di imballaggio è anche determinata da considerazioni di tipo economico, commerciale e di marketing. Sempre più importante diventa l'aspetto dell'inquinamento ambientale, tanto che l'Unione Europea sta emanando normative specifiche a riguardo.

2.5 Food packaging

È un sistema coordinato per predisporre gli alimenti per il trasporto, la distribuzione, la conservazione, la vendita e l'utilizzo finale. La complessa operazione di porre un alimento in un contenitore che sia idoneo per la sua conservazione e distribuzione è una operazione fondamentale nel ciclo di preparazione e commercializzazione di ogni prodotto alimentare, in considerazione dell'importanza che essa riveste per gli operatori del-

l'industria alimentare, delle imprese di distribuzione e per i consumatori finali del prodotto confezionato.

Il settore propriamente alimentare assorbe circa il 36.6% della produzione complessiva di imballaggi. Se a questo si aggiunge il settore delle bevande con circa il 32.9%, si arriva a oltre due terzi degli imballaggi prodotti (Istituto Italiano Imballaggio, 2009). Si tratta di un settore per il quale si prevede ancora una forte crescita, imputabile principalmente allo sviluppo del settore dei cibi pronti preconfezionati.

Parallelamente a questa espansione quantitativa, il comparto agroalimentare deve affrontare anche i problemi legati alla qualità: gli standard sempre più elevati richiesti dal consumatore; la continua diversificazione della domanda, orientata ad alimenti con un elevato contenuto di servizi e garanzie di sicurezza, simili agli alimenti naturali; l'apertura dei mercati, con la conseguente moltiplicazione dell'offerta e l'apertura di nuove problematiche legate alla sicurezza; l'evoluzione della normativa europea che prevede per il settore agroalimentare un percorso di sviluppo attraverso processi rigorosamente controllati e a ridotto impatto ambientale.

2.6 Film polimerici per l'imballaggio alimentare

2.6.1 Aspetti generali

Negli ultimi anni l'attenzione dell'opinione pubblica in tema di imballaggi si è sempre più rivolta verso problemi di natura ecologica, spingendo alcuni settori dell'industria verso filoni di ricerca volti a ridurre l'impatto ambientale di alcuni beni di uso comune, in particolare nella produzione di polimeri per l'imballaggio alimentare. Lo sviluppo di bioplastiche (Figura 2.1), che degradano in composti non nocivi per l'ambiente, sta diventando una valida alternativa alla plastica tradizionale, in concomitanza con l'aumento dei costi delle materie prime (combustibili fossili) e

la tendenza dei consumatori a scegliere prodotti non aggressivi per l'ambiente. Le ultime tendenze spingono sia i consumatori che i produttori a studiare la provenienza di questi materiali da risorse rinnovabili ed i vantaggi ad essi legati, come la diminuzione di uso delle risorse fossili o la riduzione di emissione di CO₂.

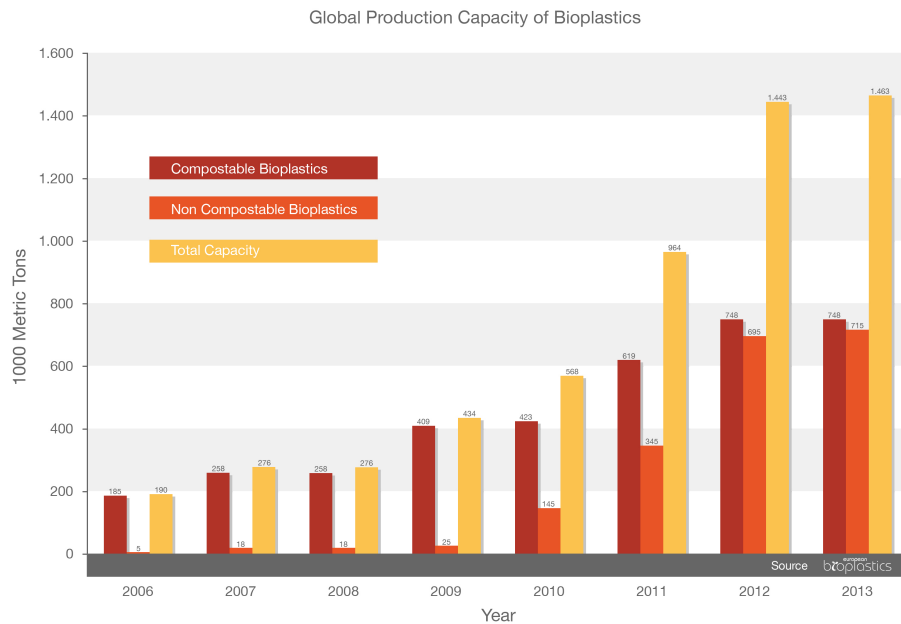


Figura 2.1: *Produzione di bioplastica in Europa.*

Le definizioni biodegradabilità per i polimeri sono quelle proposte dall'ASTM 1993:

- plastica degradabile: si tratta di una plastica progettata in modo tale da modificare significativamente la sua struttura chimica in condizioni ambientali specifiche, con il risultato della perdita di alcune proprietà;
- plastica biodegradabile: si tratta di una plastica degradabile, nella quale la degradazione avviene ad opera di microrganismi naturali, come batteri, funghi ed alghe.

Dalla prima definizione emerge che la variazione di struttura chimica deve provocare un peggioramento delle proprietà, che a sua volta deve

avvenire entro limiti di tempo prefissati. La seconda definizione, invece, stabilisce che si ha biodegradazione quando l'effetto degradativo è provocato dall'intervento attivo di microrganismi presenti nell'ambiente. Quando i microrganismi provocano la biodegradazione di macromolecole per utilizzarne i frammenti come fonte di carbonio, i prodotti finali della biodegradazione sono essenzialmente biomassa, acqua, anidride carbonica e, nel caso di microrganismi anaerobici, metano.

Altre normative, come la norma europea EN 13432 (ASTM D6400), definiscono anche le plastiche compostabili, cioè quelle plastiche che, attraverso sistemi di smaltimento municipale o privato, possono trasformarsi in compost (fertilizzante agricolo).

I materiali biodegradabili possono essere di origine naturale (ad esempio la cellulosa) oppure sintetici, come gli esteri dell'amido (PCL); alcuni possono derivare da idrocarburi (PLA). Questi biopolimeri vengono miscelati con polimeri tradizionali, che conferiscono migliori caratteristiche meccaniche, le quali, oltre ad essere scarse nei biopolimeri, si mostrano anche fortemente dipendenti dal contenuto d'acqua.

Il PLA (acido polilattico) appartiene alla categoria dei poliesteri; il monomero di partenza è l'acido lattico, un idrossiacido capace di polimerizzare spontaneamente attraverso una reazione di condensazione con il rilascio di acqua. È un polimero dalla struttura semicristallina, si presenta rigido e ha la peculiarità di essere al 100% compostabile; l'essere sintetizzato a partire da prodotti di fotosintesi lo rende un materiale infinitamente riciclabile.

Il PCL (ϵ -caprolattone, figura 2.2) è un polimero parzialmente cristallino, ottenibile per apertura del ciclo ϵ -caprolattone con un processo di polimerizzazione che può procedere per via cationica o anionica con attacco sull'ossigeno acilico.

La polimerizzazione anionica avviene con la rottura del ciclo del ϵ -caprolattone ed è favorita dalla presenza di sali di stagno e sfrutta al-

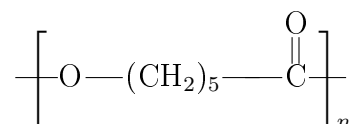


Figura 2.2: *Struttura della molecola di caprolattone.*

coli a basso peso molecolare come iniziatori, i quali fungono anche da controllori del peso molecolare

Le condizioni ottimali di polimerizzazione di questo materiale sono: solventi non polari, rapporto elevato caprolattone/iniziatore, temperatura di polimerizzazione non superiore ai 20 °C.

Questo prodotto si mostra compatibile anche con altri tipi di polimeri, per cui viene spesso utilizzato in copolimerizzazioni (ad esempio con lo stirene) e conferisce al materiale doti di flessibilità e una degradabilità crescente con la concentrazione. Il PCL mostra una buona resistenza all'acqua, agli oli e ai solventi.

Gli imballaggi alimentari sono realizzati con materiali che non dovrebbero rilasciare sostanze tossiche o pericolose. Tuttavia, l'imballaggio, se a contatto con un alimento caldo o contenente grassi (lipofilo), rilascia nell'alimento sostanze di tipo diverso e in quantità varia. Una corretta progettazione dell'imballaggio mira a minimizzare la cessione da parte dell'imballaggio all'alimento.

2.6.2 Film commerciali

Polietilene (PE)

Il polietilene è una resina termoplastica, appartenente alla categoria delle poliolefine, sintetizzata a partire dalla molecola di etilene (Figura 2.3).

La catena polimerica è composta da legami singoli carbonio-carbonio che conferiscono doti di elevata stabilità alla struttura, cosa che si ripercuote su proprietà fisiche quali temperatura di fusione, flessibilità e resistenza meccanica e che rendono il PE adatto a svariate applicazioni.

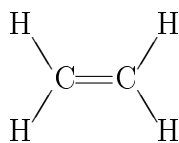


Figura 2.3: *Struttura della molecola di etilene (PE).*

Il polietilene si presenta come un solido trasparente nel caso sia amorfo, oppure bianco, se prodotto in forma cristallina. In particolare, nel settore del packaging si impiegano due tipi di polietilene:

1. HDPE (*High-Density PolyEthylene*): caratterizzato da una massa volumica pari a circa 0.941 g/cm^3 , è un tipo di polietilene poco ramificato, nel quale le forze intermolecolari sono più accentuate e quindi con maggiore rigidità. Presenta un elevato grado di cristallinità ($>60\%$). Le sue principali caratteristiche sono:
 - bassa permeabilità all'acqua;
 - scarsa capacità di barriera all'ossigeno;
 - buone proprietà di isolamento elettrico;
 - resistenza agli acidi;
 - resistenza agli alcoli;
 - resistenza allo *stress-cracking*;
 - bassa resistenza agli agenti ossidanti;
 - bassa resistenza ai solventi organici;
 - non mostra problemi di idoneità alimentare.
2. LDPE (*Low-Density PolyEthylene*): i valori di densità per questo tipo di polietilene sono compresi tra 0.919 e 0.949 g/cm^3 . Questo tipo di polimero è caratterizzato da un grande numero di catene laterali che impediscono un impacchettamento elevato per questa struttura. Le forze intermolecolari risultano meno intense, il

che conferisce all'LDPE maggiore flessibilità e duttilità rispetto al polietilene ad alta densità. Le sue principali caratteristiche sono:

- grado di cristallinità minore dell'HDPE (<40%);
- scarsa barriera all'acqua ma ottima all'ossigeno;
- resistente ad acidi e alcoli;
- bassa resistenza agli agenti ossidanti e ai tensioattivi;
- a causa della presenza di sferuliti, appare opaco;
- non si verificano problemi per quanto riguarda l'idoneità alimentare.

Polietilentereftalato (PET)

Il polietilentereftalato (PET) è una resina termoplastica appartenente alla famiglia dei poliesteri, ottenuta per policondensazione di acido tereftalico (TPA) con glicole etilenico (EG). Principalmente usato come fibra, ha un ampio utilizzo anche nel settore del packaging come contenitore per liquidi o in imballaggi flessibili. Si presenta come un polimero semicristallino (Figura 2.4).

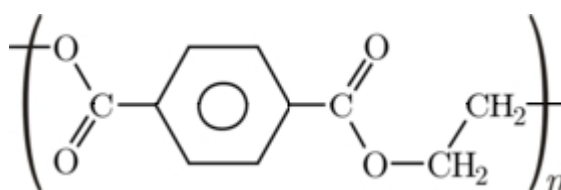


Figura 2.4: *Struttura chimica del polietilentereftalato (PET).*

Il PET può essere sia rigido che semi-rigido a seconda dello spessore della membrana, ha buone capacità di barriera contro i gas (incrementate se il PET viene accoppiato con alluminio e polivinilalcol) e all'acqua. È resistente ad attacchi acidi, ai solventi, agli oli e agli idrocarburi. A seconda del grado di cristallizzazione (che può arrivare anche al 60%),

mostra un intervallo di temperature di utilizzo che varia tra gli 80 e i 200 °C. Presenta buone proprietà meccaniche, come un'alta resistenza ad impatto, che lo rendono ideale per numerose applicazioni.

2.7 Proprietà dei film per imballaggio alimentare

2.7.1 Aspetti generali

Il mercato dei prodotti alimentari richiede imballaggi caratterizzati da un'elevata barriera all'ossigeno, alla CO₂ ed al vapor acqueo, elementi critici per la buona conservazione dei prodotti facilmente deperibili e di elevata qualità, in grado di soddisfare le aspettative dei consumatori, oggi sempre più esigenti.

Come già accennato, l'imballaggio, un tempo considerato solo utile a proteggere il prodotto, si è trasformato in un importante strumento di marketing, comunicazione e vendita. Attraverso il packaging si parla al consumatore, si forniscono informazioni utili per l'utilizzo corretto del prodotto acquistato.

I materiali utilizzati per produrre imballaggi ed oggetti destinati al contatto con gli alimenti costituiscono una famiglia non molto numerosa ma eterogenea di solidi con caratteristiche differenti. È quindi indispensabile disporre di sistemi di caratterizzazione delle diverse specificità dei materiali. La conoscenza delle proprietà e delle prestazioni dei materiali che si impiegano per realizzare imballaggi alimentari è di fondamentale importanza per effettuare una corretta scelta del tipo di protezione da offrire all'alimento. La scelta del materiale, comunque, è di estrema importanza perché eventuali errori commessi nella scelta del materiale possono avere conseguenze importanti (gravi) sulla qualità del prodotto confezionato e in termini economici. È dunque opportuno avere una adeguata conoscenza di quelle proprietà dei solidi che possono guidare nella

valutazione e nella scelta del materiale da utilizzare per uno specifico confezionamento.

Le proprietà possono così essere schematizzate:

- chimiche: variano a seguito di reazioni irreversibili e si riferiscono alla natura chimica dei materiali in questione, sia per quanto riguarda i costituenti che la loro organizzazione microscopica;
- fisiche: descrivono fenomeni reversibili e possono essere distinte in quattro grandi gruppi: proprietà termiche, elettromagnetiche, meccaniche e diffusionali.

2.7.2 Proprietà chimiche

Le proprietà chimiche dipendono dalla natura atomica e molecolare dei materiali e variano per modificazioni, il più delle volte irreversibili, della struttura chimica del materiale.

La struttura chimica di un materiale è l'insieme della natura chimica dei costituenti e della loro organizzazione. Considerando questi due elementi rappresentativi dei solidi utilizzati per produrre imballaggi, si ricavano semplici e utili criteri di classificazione e può essere conveniente definire, prima, le relazioni che esistono tra la struttura chimica dei materiali ed alcune fondamentali caratteristiche dei materiali di confezionamento.

I costituenti atomici (il tipo di atomi che formano i materiali) permettono una prima suddivisione in materie organiche (le materie plastiche e i materiali cellulosici) e in materie inorganiche (il vetro e i metalli). Le prime sono definite organiche per la presenza di atomi di carbonio, hanno di norma una bassa densità, una suscettibilità all'ossidazione ed una sensibilità ai solventi maggiori che le altre, un punto di fusione o di combustione più bassi delle materie inorganiche.

Il tipo di legame che si stabilisce tra gli atomi nella formazione delle molecole può essere anch'esso un criterio di classificazione dei materiali e spiegare alcuni dei loro comportamenti. I legami covalenti consistono in una compartecipazione di elettroni da parte degli atomi che si legano; sono tipici dei materiali cellulosici e della maggior parte delle materie plastiche e rendono conto della loro scarsa conducibilità. I legami ionici, i quali corrispondono alla cessione di un elettrone da parte di un atomo e all'attrazione che si esercita tra uno ione positivo ed uno negativo, insieme ai legami covalenti, caratterizzano la struttura del vetro e di alcune particolari resine plastiche.

Per i solidi che interessano la tecnologia del food packaging, le proprietà chimiche di maggiore interesse possono essere individuate nel comportamento del materiale all'ossidazione, alla combustione, nella deteriorabilità (di particolare interesse per le materie plastiche e cellulosiche), nella resistenza alla corrosione (per alluminio, acciaio inossidabile, banda stagnata), nella resistenza agli agenti aggressivi (per tutti i materiali). Le particolari proprietà chimiche di un materiale di confezionamento vengono utilizzate sia per consentirne l'identificazione, sia per valutarne l'idoneità ad un determinato impiego.

Quindi, nel settore del packaging per alimenti, la conoscenza delle prestazioni dei materiali che andranno a costituire la confezione risulta essere di fondamentale importanza, in quanto la scelta di un materiale non appropriato al tipo di protezione richiesta può influenzare in maniera negativa l'integrità chimica, fisica, microbiologia o organolettica del prodotto.

2.7.3 Proprietà fisiche

Le proprietà fisiche dei materiali non comportano variazioni della struttura chimica e sono spesso di natura reversibile. Per qualsiasi materiale, ed in particolare per i solidi, è comune classificare le proprietà fisiche

in quattro categorie: proprietà termiche, elettromagnetiche, meccaniche, diffusionali. Questa classificazione è utilizzata per descrivere, in maniera completa ed accurata, anche le caratteristiche degli alimenti.

- Proprietà termiche: in termini generali, le proprietà termiche di un materiale sono quelle che descrivono il suo comportamento alle sollecitazioni termiche, nel corso di un processo di scambio termico o in conseguenza di una variazione di temperatura (riscaldamento/-raffreddamento). Trasferimenti di calore possono riguardare gli imballaggi alimentari durante operazioni di risanamento termico (pastorizzazione/sterilizzazione) oppure durante la produzione o chiusura del contenitore. Le variazioni di temperatura sono, in genere, quelle che riguardano le condizioni di stoccaggio o distribuzione.
- Proprietà elettromagnetiche: vengono riunite in questa categoria tutte quelle caratteristiche che descrivono il comportamento di un materiale sottoposto all'irraggiamento di radiazioni elettromagnetiche (luminose o meno). La valutazione delle proprietà elettromagnetiche di un materiale di imballaggio, secondo i casi, è condotta per accertarne la natura, quindi per identificarlo con esattezza, oppure per descrivere in modo oggettivo e misurabile una sua caratteristica estetica come la trasparenza, la lucentezza o il colore.
- Proprietà meccaniche: comprendono quelle proprietà fisiche che descrivono il comportamento di un solido sottoposto all'applicazione di una forza, che può essere rappresentata dal suo stesso peso o da una sollecitazione esterna. La conoscenza delle prestazioni meccaniche di un imballaggio, o di un materiale di confezionamento, è sempre di fondamentale importanza per valutare l'idoneità ad un determinato impiego e per effettuare una scelta tra materiali simili.
- Proprietà diffusionali: riguardano la solubilità, le caratteristiche di adsorbimento, i coefficienti di diffusione, la permeabilità a gas e

vapori. Quest'ultima è di fondamentale importanza per la qualità di un alimento confezionato, in quanto allo scambio di ossigeno, anidride carbonica e vapor d'acqua tra l'interno e l'esterno di una confezione sono collegate numerose alterazioni. La permeabilità riguarda esclusivamente i materiali polimerici, sia quelli di sintesi (materie plastiche) sia i polimeri naturali (materiali cellulosici) e corrisponde al trasferimento di aeriformi, gas e vapori, attraverso lo spessore del materiale, quindi attraverso le pareti di un contenitore o di un film.

Capitolo 3

Fenomeni di trasporto

3.1 Aspetti generali

Il packaging alimentare rappresenta un fattore chiave nella conservazione degli alimenti: da materiale usato come semplice contenitore, diventa sempre più un mezzo in grado di ridurre la velocità di decadimento qualitativo del prodotto, proteggendolo dalla contaminazione microbiologica e chimica. Ovviamente, affinché tali procedimenti di stabilizzazione degli alimenti raggiungano l'obiettivo di prolungare la *shelf-life*, la progettazione o la scelta dei materiali e dei sistemi di confezionamento deve essere particolarmente accurata. Quindi è necessario conoscere le caratteristiche del prodotto da conservare e quelle dei materiali impiegati nel packaging, considerando tutte le possibilità di modificazioni che possono verificarsi nel periodo che va tra la produzione ed il consumo. Al fine di salvaguardare le caratteristiche qualitative dell'alimento e la salute del consumatore, è fondamentale conoscere la costituzione chimica ed il comportamento dei materiali utilizzati, nonché la natura delle eventuali contaminazioni dovute a fenomeni di migrazione, cessione di componenti ed additivi del materiale polimerico.

Le proprietà di trasporto assumono particolare rilevanza nei criteri di scelta di un materiale di confezionamento. Infatti, l'attitudine di un materiale ad agevolare o ostacolare il passaggio di ossigeno, anidride

carbonica, vapor d'acqua, ecc. può prolungare in maniera significativa la *shelf-life* del prodotto imballato, ovvero la sua vita da scaffale. Lo studio di queste proprietà, e soprattutto la comprensione dei meccanismi tramite i quali esse interagiscono con l'ambiente esterno, è di estrema importanza per la scelta di un packaging efficiente.

Attualmente i materiali usati in questo settore provengono dal campo metallurgico, cartaceo e petrolchimico, che rappresenta il maggiore fornitore attraverso i polimeri. L'impatto ecologico di questi composti, sia per quanto riguarda l'inquinamento che lo smaltimento, risulta essere sempre più gravoso, per cui si è sentita e si sente sempre più la necessità di sviluppare materiali dalle proprietà simili, ma che non presentano problemi di smaltimento e di inquinamento ambientale, con la possibilità di poter essere usati come fertilizzanti naturali dopo aver subito un processo di degradazione e alcuni particolari processi come il compostaggio. Nuovi filoni di ricerca si interessano alla realizzazione e alla caratterizzazione di plastiche biodegradabili che presentino un comportamento simile alle plastiche tradizionali.

3.2 Fenomeni di trasporto attraverso i film plastici

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; 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 nelle confezioni di vegetali freschi per assecondarne la naturale respirazione aerobica ed evitare alterazioni sensoriali.

La prima registrazione di carattere scientifico della permeazione di un gas attraverso una membrana risale agli studi del chimico scozzese Thomas Graham che nel 1862 descrisse la permeazione della CO_2 attraverso una membrana polimerica. Nel 1831, J.K. Mitchell, un fisico americano noto per aver inventato i palloncini di gomma, scoprì che, quando erano riempiti di gas differenti, i palloncini si sgonfiavano con velocità diverse. Mitchell fu il primo ad osservare che, nelle stesse condizioni di pressione e temperatura, gas diversi permeavano con velocità diverse attraverso una membrana di gomma naturale. Nel 1855 il fisiologo tedesco Adolf Fick, che studiava la misurazione del trasporto di O_2 nel sangue, formulò la famosa legge di diffusione della massa.

Successivamente, nel 1866 Graham condusse uno studio sistematico al termine del quale formulò una descrizione del fenomeno di permeazione, inteso come un meccanismo di solubilizzazione-diffusione nel quale si ipotizzava che la permeazione implicasse la dissoluzione del permeante nella membrana e la diffusione del soluto attraverso la stessa come se si trattasse di un liquido, un processo che Graham chiamò “diffusione colloidale”. Graham sostenne che il processo secondo cui le molecole di sostanze a basso peso molecolare permeano attraverso una membrana polimerica, sottoposta ad un gradiente di concentrazione, si compone di tre fasi distinte (Figura 3.1):

1. adsorbimento/dissoluzione;
2. diffusione/permeazione;
3. desorbimento/evaporazione.

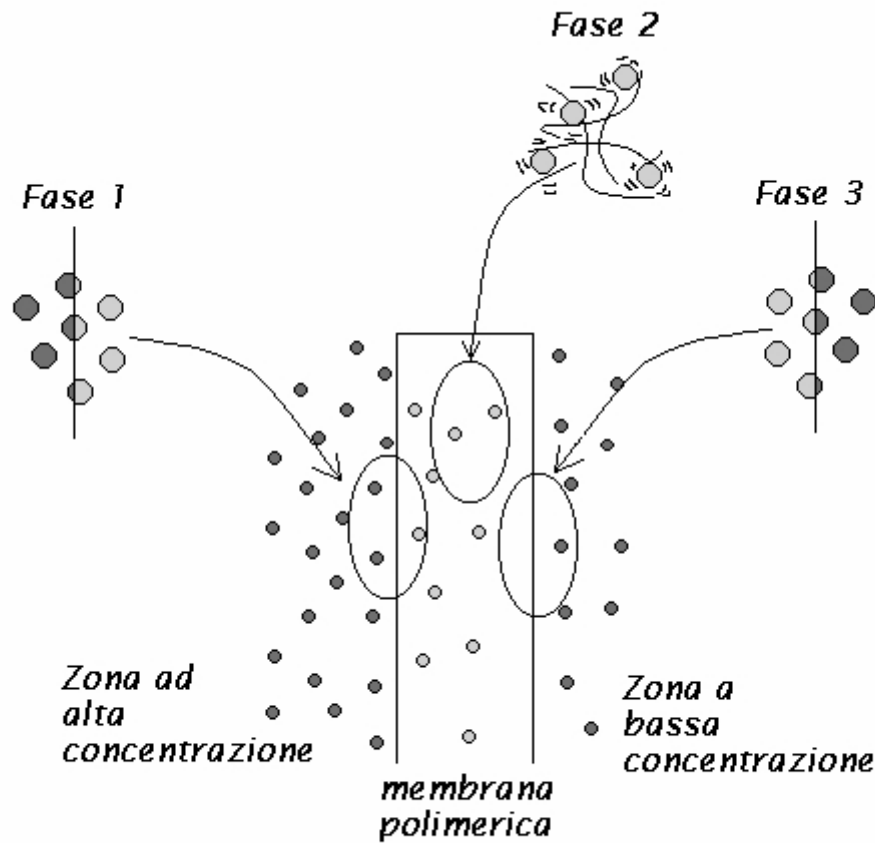


Figura 3.1: Schema del processo di trasporto di un gas attraverso un film.

La prima consiste nello scioglimento del penetrante nella zona ad alta concentrazione o ad alta pressione parziale, la seconda nella diffusione di quest'ultimo attraverso la membrana, nella terza, il penetrante evapora nella zona a bassa concentrazione o bassa pressione parziale.

Nella fase di 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 del permeante nel mezzo permeabile, utilizzata nella

modellazione del fenomeno di adsorbimento attraverso la legge di Henry:

$$c = S p,$$

nella quale c (cm^3/cm^3) è la concentrazione del permeante adsorbito e p (bar) la pressione parziale del permeante.

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 concentrazione. 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 , definibile come il fattore di proporzionalità tra la forza motrice e il flusso e utilizzato nella modellazione del fenomeno attraverso la legge di Fick:

$$J = -D \frac{dc}{dx},$$

ove J è il flusso di permeante, espresso come volume di aeriforme per unità di tempo e di superficie del mezzo permeato ($\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \text{ s})$).

La fase di 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.

Il flusso di penetrante attraverso la membrana è legato alla differenza di pressione Δp dal *coefficiente di permeabilità* P_B :

$$J = P_B \frac{\Delta p}{\Delta h},$$

dove Δh è lo spessore della membrana.

Il coefficiente di permeabilità fornisce una misura diretta del flusso, senza però fornire nessuna informazione sul modo secondo cui le molecole

permeano attraverso la membrana. Secondo Graham, questo dipende dalla velocità con cui le molecole diffondono all'interno della membrana e dall'affinità termodinamica tra membrana e penetrante. Dato che il coefficiente di diffusione è indice di quanto il penetrante disciolto è abile nel muoversi attraverso le catene polimeriche e che la costante di solubilità è indice di quanto polimero e penetrante siano affini, ne consegue che, per risalire al meccanismo di permeazione, è necessario conoscere sia il coefficiente di diffusione sia la costante di solubilità.

3.3 Processo di adsorbimento/dissoluzione

Molecole ed atomi possono legarsi alle superfici in due modi:

1. Fisicamente (adsorbimento fisico): tra l'adsorbito e la superficie si instaura una debole attrazione a lungo raggio dovuta ad interazioni tipo Van der Waals. Anche se tale attrazione risulta debole, l'energia rilasciata alla superficie all'atto dell'adsorbimento è dello stesso ordine di grandezza dell'entalpia di condensazione (20 kJ/mol). Durante il processo di adsorbimento fisico, l'identità chimica dell'adsorbito rimane intatta. Non avendo luogo nessuna rottura di legami, l'adsorbimento fisico risulta, quindi, un processo termodinamicamente spontaneo.
2. Chimicamente (adsorbimento chimico): l'adsorbito si deposita sulla superficie formando veri e propri legami chimici. Sebbene nell'adsorbimento chimico entrino in gioco interazioni più forti di quelle relative all'adsorbimento fisico, esso si verifica più difficilmente, richiedendo requisiti maggiori di compatibilità tra adsorbito e sito di adsorbimento.

In entrambi i casi, i contributi energetici dell'adsorbimento dipendono dall'estensione della superficie disponibile all'adsorbimento. Infatti, al

ridursi di quest'ultima, non è da escludere la possibilità che le molecole adsorbite possano interagire tra di loro quando si trovano sulla superficie in prossimità l'una dell'altra.

Il processo, come già detto, viene comunemente descritto attraverso la legge di Henry e il coefficiente di solubilità è indice dell'affinità esistente tra polimero e diffondente ed è definito come il rapporto tra la concentrazione del diffondente gassoso all'interno del polimero e la sua pressione parziale nella fase esterna.

L'interpretazione del fenomeno di solubilizzazione avviene mediante l'analisi dell'isoterma di assorbimento, ovvero dell'andamento interno al variare, a temperatura costante, della concentrazione esterna o, nel caso di diffondenti gassosi, della pressione esterna.

Gli andamenti possibili dipendono dal tipo e dall'entità delle interazioni molecolari che si instaurano tra polimero e diffondente e sono riconducibili a tre tipi fondamentali di isoterme:

1. isoterma lineare (Henry): il diffondente si distribuisce nel polimero senza alterarne drasticamente la struttura ed interagendo debolmente con esso;
2. isoterma inizialmente concava verso l'alto: le molecole di diffondente interagiscono fortemente con il polimero rigonfiandolo e facilitando così l'ingresso di altre molecole;
3. isoterma inizialmente convessa verso l'alto: nel polimero esistono un limitato numero di siti d'interazione specifica con le molecole di diffondente.

Per valori bassi di concentrazione, tutti gli andamenti devono convergere in un comportamento alla Henry poiché, a tali concentrazioni, le interazioni con il diffondente divengono trascurabili e quindi il sistema polimero-diffondente tende all'idealità.

3.4 Processo di diffusione/permeazione

La dinamica del processo di permeazione viene di norma descritta qualitativamente 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 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, il processo di diffusione è un fenomeno empiricamente descritto dalla prima legge di Fick:

$$J = -D \frac{dc}{dx},$$

dove:

- J : flusso (o velocità di trasmissione) del permeante, espresso come volume di aeriforme per unità di tempo e di superficie nel mezzo permeato ($\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \text{ s})$);
- D : coefficiente di diffusione, espresso come quadrato di una lunghezza per unità di tempo (cm^2/s);
- c : concentrazione del permeante nel mezzo permeato (cm^3/cm^3);
- x : lunghezza nella direzione del flusso (cm).

In tale relazione si trova il concetto che l'origine microscopica del flusso è il movimento stocastico delle particelle (moto browniano, Figura

3.2): se la concentrazione non è costante, produce un flusso dalla regione a concentrazione più alta verso quella a concentrazione più bassa.

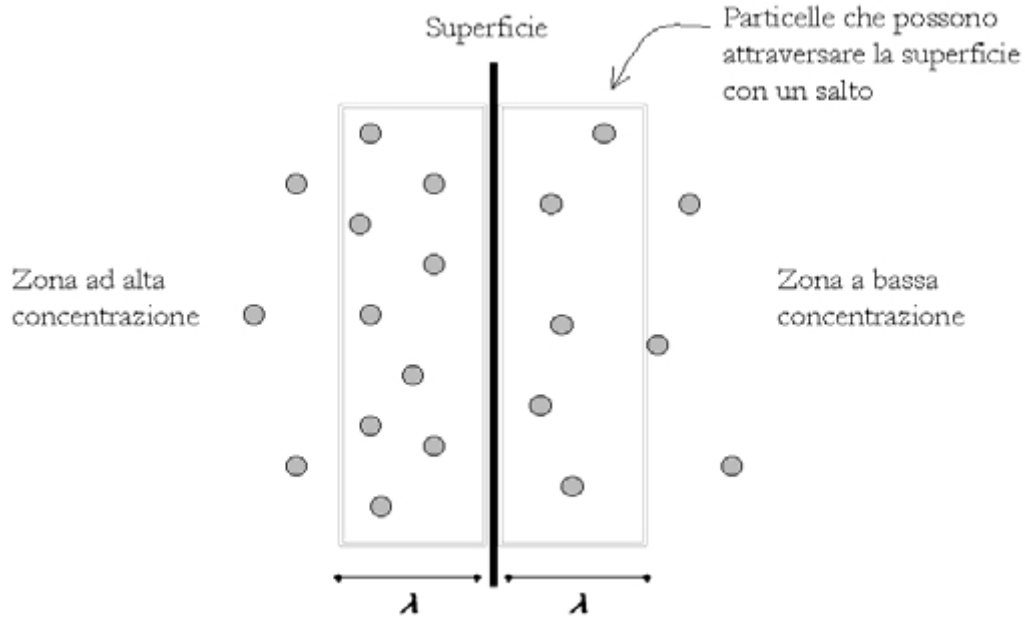


Figura 3.2: *Moto browniano delle particelle.*

Integrando la prima legge di Fick durante lo stato stazionario della permeazione ed esplicitando il flusso del permeante, si ottiene:

$$J = \frac{1}{S} \frac{\Delta Q}{\Delta \tau} = D \frac{\Delta c}{\Delta h},$$

dove:

- $\frac{\Delta Q}{\Delta \tau}$: quantità di permeante che diffonde nel mezzo permeato per unità di tempo (cm^3/s);
- S : superficie del mezzo permeato (cm^2);
- Δh : spessore del mezzo permeato (cm).

Ricavando ΔQ si ottiene:

$$\Delta Q = \Delta \tau (SD) \frac{\Delta c}{\Delta h}.$$

Il prodotto (SD) è proprio il coefficiente di permeabilità P_B :

$$P_B = \frac{\Delta Q}{\Delta \tau} \frac{\Delta h}{\Delta c}.$$

Esprimendo la variazione di concentrazione in funzione della legge di Henry si ottiene infine:

$$P_B = \frac{1}{S} \frac{\Delta Q}{\Delta \tau} \frac{\Delta h}{\Delta p},$$

che è l'equazione utilizzata per il calcolo del coefficiente di permeabilità nell'ambito della presente ricerca.

La quantità di permeante per unità di tempo e di superficie viene indicata come *Gas Transmission Rate* (GTR):

$$GTR = \frac{1}{S} \frac{\Delta Q}{\Delta \tau}.$$

La GTR che si ottiene con una differenza di pressione unitaria prende il nome di *permeanza* P :

$$P = \frac{GTR}{\Delta p},$$

per cui il coefficiente di permeabilità può anche essere espresso come:

$$P_B = P \times \Delta h.$$

3.5 Fattori che influenzano la permeabilità

I parametri fondamentali che influenzano il passaggio di aeriformi in un materiale sono:

- la natura chimica del polimero;
- la cristallinità e l'orientamento;
- il volume libero;
- la coesione molecolare;

- l'umidità relativa;
- la temperatura.

La natura del polimero e del permeante sono chiaramente i primi fattori da considerare: un polimero polare sarà impermeabile ai composti apolari (come gli idrocarburi), non essendoci alcuna affinità chimica tra le due specie, ma a contatto con una specie polare si rigonfierà, perderà le sue proprietà meccaniche e trasuderà. Discorso opposto si può fare per i polimeri polari. Quindi il tipo di materiale da impiegare (polare o apolare) è automaticamente determinato dalla polarità del permeante.

Un metodo per migliorare l'impermeabilità di un materiale polimerico è aumentarne il grado di cristallinità: le zone amorfe sono, infatti, quelle a più bassa densità e quindi più facilmente attraversabili dai soluti, mentre quelle cristalline sono molto compatte e quindi nemmeno la più piccola molecola di gas può penetrarvi.

Aumentando la cristallinità del polimero, il permeante sarà costretto a percorrere un percorso più lungo per attraversare il materiale, che risulta costituire quindi una efficace barriera alla sua diffusione.

Il volume libero è lo spazio di testa non occupato dalle molecole di un materiale che, vibrando attorno alla loro posizione media, occupano un volume maggiore al proprio. Queste vibrazioni causano un continuo allontanamento ed avvicinamento delle molecole contigue, facilitando od ostacolando il movimento di un permeante attraverso il materiale.

Un altro parametro importante è la coesione delle molecole di polimero, che indica l'entità delle forze (interazioni deboli tipo Van der Waals e dipolo-dipolo) che mantengono unite le macromolecole: tanto più è alta, tanto minori saranno le distanze intermolecolari e quindi tanto maggiore sarà la difficoltà con cui un soluto può entrare tra le catene e quindi attraversare il materiale.

L'influenza dell'umidità relativa sulla permeabilità dei gas riguarda esclusivamente i polimeri polari ed idrofili che tendono ad assorbire

umidità, che può agire da plastificante della struttura, aumentandone la velocità di diffusione. Ben diversa è la situazione degli effetti dell'umidità relativa ambientale sulla trasmissione del vapor d'acqua. In questo caso, infatti, il valore di umidità relativa 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 indirettamente il fenomeno di trasmissione.

L'effetto della 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. L'aumento della temperatura provoca l'incremento della permeabilità. Alcuni polimeri ne risentono più di altri: in genere, quanto minore è la permeabilità tanto maggiore è la perdita di prestazioni che accompagna l'aumento della temperatura.

3.6 Metodi di misura della permeabilità ai gas

3.6.1 Aspetti generali

Anche se 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 misura continua.

Si conoscono molte tecniche diverse per misurare la capacità permeante dei gas e del vapor d'acqua; alcune richiedono strumentazioni avanzate e costose, altre si possono implementare facilmente impiegando comune attrezzatura di laboratorio. 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, ovvero coefficiente di permeabilità (P_B), *Gas Transmission Rate* (GTR) e permeanza (P).

Tutti i dispositivi che si utilizzano possono essere 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.

3.6.2 Metodo delle pressioni assolute

In questo metodo (il più classico, ma anche ritenuto il meno affidabile), si determina 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 ad un sistema manometrico (o volumetrico) che consente di misurare le variazioni di concentrazione del gas permeato.

3.6.3 Metodo isostatico

Nel metodo isostatico, in entrambe le semicelle viene fatto fluire gas allo stesso valore di pressione assoluta (Figura 3.3). 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 o elio. La semicella inferiore è collegata a un sistema di rivelazione selettivo (un sensore 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, ciò che consente di calcolare, noti il flusso del gas e la superficie del campione, la GTR , la permeanza e il coefficiente di permeabilità.

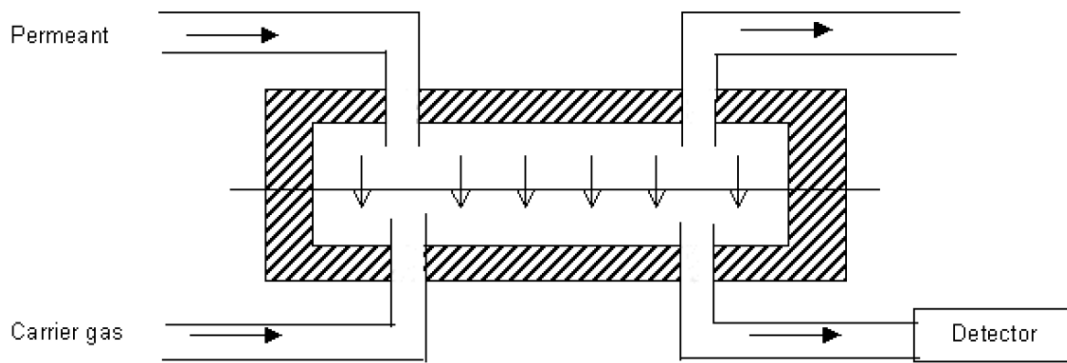


Figura 3.3: *Schema del metodo isostatico per la misura del coefficiente di permeabilità.*

Accuratezza e sensibilità di questo metodo sono funzioni delle caratteristiche dei sensori che si impiegano; il suo limite è che consente di misurare la capacità permeante di un gas alla volta.

3.6.4 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 3.4). Ad intervalli regolari viene prelevata dalla semicella inferiore, manualmente o con sistemi automatici, una piccola quantità di gas da analizzare gas-cromatograficamente per determinare l'incremento della concentrazione del gas test.

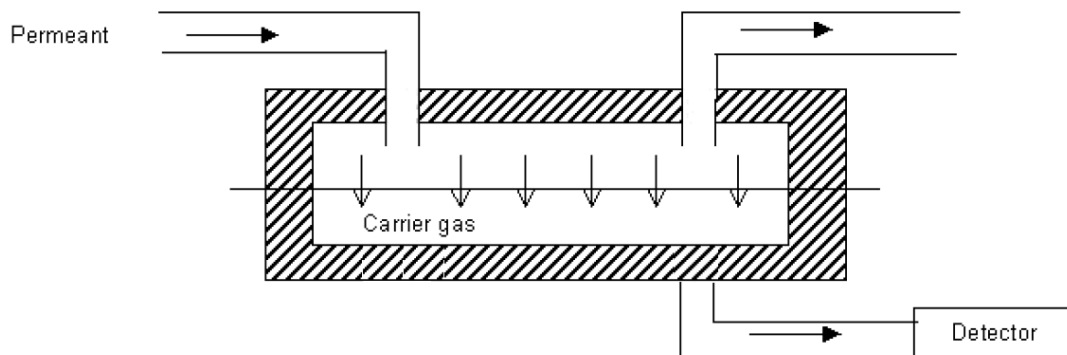


Figura 3.4: *Schema del metodo quasi-isostatico per la misura del coefficiente di permeabilità.*

Trascorso il tempo di ritardo, la velocità di incremento della concentrazione del gas test si stabilizza, mantenendosi costante fino a quando non viene alterata in maniera significativa la differenza di pressione parziale tra le due facce: 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.

Questo 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 gas-cromatografo di separare e misurare diversi aeriformi.

3.7 Metodi di misura della permeabilità al vapor d'acqua

Per quanto riguarda le determinazioni della trasmissione del vapor d'acqua (*Water Vapour Transmission Rate* = *WVTR*), si utilizzano comunemente due sistemi di misura diversi per sensibilità e tempi di risposta, ma da un punto di vista concettuale analoghi a quelli già descritti per i gas.

3.7.1 Metodo dinamico

È il metodo utilizzato negli strumenti automatici per la misura della *WVTR*. In una configurazione classica, nella semicella inferiore è contenuta acqua distillata e in quella superiore vi è posto un elemento sensibile all'umidità relativa e un sistema di circolazione di aria secca per portare ad un valore prefissato di umidità il comparto superiore (Figura 3.5).

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

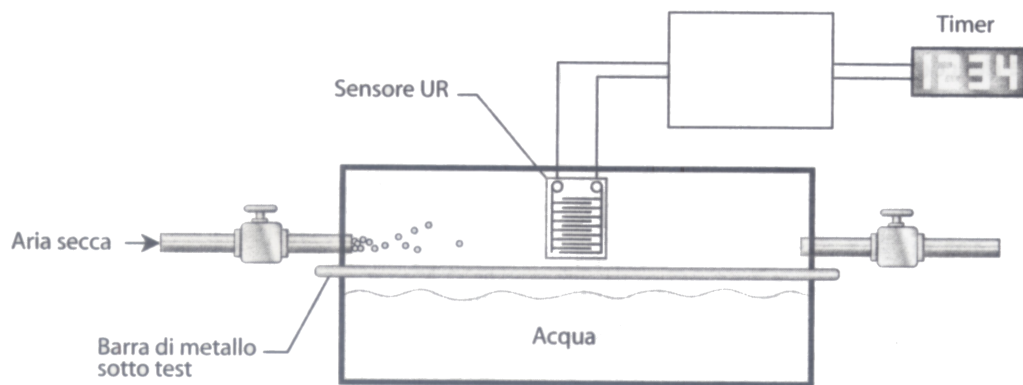


Figura 3.5: *Schema del metodo dinamico per la misura della WVTR.*

pratica, misurano con precisione il tempo necessario affinché l'umidità della semicella 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*.

3.7.2 Metodo delle tazze

Un contenitore leggero di metallo (chiamato tazza) viene riempito con un essiccante (di solito CaCl_2), viene chiuso ermeticamente con un provino di materiale di cui si vuole misurare la *WVTR* e di cui si conosce la superficie e lo spessore. Il contenitore viene messo in un termostato a temperatura ed umidità relativa costante e poi viene pesato ad intervalli regolari 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 un metodo ad accumulo e il valore della *WVTR* si determina dalla pendenza del tratto lineare della relazione tra il peso della tazza ed il tempo. 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.

Questo metodo di misura risulta essere lungo (può richiedere anche diversi giorni) e laborioso, 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.

Capitolo 4

Materiali e Metodi

4.1 Obiettivi delle prove

Obbiettivo del presente lavoro è stato quello di trovare un nuovo e diverso metodo, alternativo ai tradizionali citati in letteratura, di determinazione e calcolo della permeabilità ai gas presenti all'interno di confezioni contenenti frutta fresca, chiuse mediante film plastici e senza l'impiego di MAP (atmosfera modificata).

Il principio applicato sfrutta la variazione naturale della composizione dell'atmosfera all'interno delle confezioni conseguente alla normale attività respiratoria della frutta. Misurando la variazione nel tempo dalla concentrazione dei gas chiave (anidride carbonica, ossigeno, vapor d'acqua) in due ambienti separati dal film oggetto di studio, si riesce a determinare la permeabilità del film ai gas considerati.

Tutte le elaborazioni grafico-statistiche e la scrittura dei codici di calcolo necessari ad implementare le equazioni adoperate, sono state effettuate utilizzando il linguaggio proprio dell'ambiente *open source R*.

4.2 Principali caratteristiche del software *R*

Per l'analisi statistica dei dati sono disponibili una gamma assai vasta di software specializzati (SAS, SPSS, STATA, ecc.) che rappresentano

un importante ausilio per il lavoro statistico. Tuttavia molti di questi programmi sono alquanto costosi e ne è consentito l'uso solo su licenza da parte del produttore.

Negli ultimi anni si è diffuso e continua a diffondersi un nuovo software di grande interesse e che costituisce una valida alternativa ai software succitati, ovvero l'ambiente di sviluppo *R*.

R può essere definito come un sistema di analisi statistica che è contemporaneamente un linguaggio ed un software multi piattaforma. Le sue principali caratteristiche sono:

- semplicità nella gestione e manipolazione dei dati;
- disponibilità di una suite di strumenti per i calcoli su vettori, matrici ed altre operazioni complesse;
- accesso ad un vasto insieme di strumenti integrati per l'analisi statistica;
- disponibilità di numerose potenzialità grafiche particolarmente flessibili;
- possibilità di adoperare un vero e proprio linguaggio di programmazione orientato ad oggetti che consente l'uso di strutture condizionali e cicliche, nonché di funzioni create dall'utente.

È distribuito gratuitamente sotto i vincoli della GPL (*General Public License*) ed è disponibile per diverse architetture hardware e sistemi operativi.

Tra i punti di forza di *R* si può citare il fatto che è un software *open source* e in virtù di ciò:

- è possibile accedere al codice sorgente e modificarlo;
- ha costo zero e presenta facilità di accesso per quelle categorie di utenti che non possono permettersi costosi software per ana-

lisi statistica come gli studenti e i ricercatori dei Paesi in via di sviluppo;

- dispone di una vasta manualistica *on line*;
- è possibile accedere tramite internet ad una vasta gamma di librerie per analisi statistiche molto dettagliate;
- è possibile contare sul supporto e sull'assistenza dell'*R Development Core Team* e di tutti gli utenti di *R* (*community* internazionale)

Altro punto di forza di *R* è l'essere un ambiente estremamente versatile:

- con possibilità di creare strumenti personali di analisi statistica ad hoc specifici per le proprie ricerche;
- con disponibilità di strumenti di analisi statistica dai più elementari ai più sofisticati;
- con notevoli possibilità grafiche rispetto ad altri software statistici;
- con possibilità di essere integrato facilmente con alcuni dei più diffusi prodotti di *office automation*, ad esempio Microsoft Excel in ambiente Windows;
- di semplice impiego a livello didattico nell'insegnamento della statistica.

Qualche autore ha riscontrato alcuni difetti e lacune, fra cui:

- è un ambiente basato su un'interfaccia utente a carattere (CUI), anche se è possibile implementare un'interfaccia grafica (GUI), per cui le funzioni e le istruzioni devono essere immesse da una linea di comando molto potente e semplice da usare;
- possono mancare alcune funzioni statistiche, ma possono essere programmate direttamente dall'utente.

In conclusione R si presenta come uno strumento completo e ben si adatta a molteplici esigenze: è il software maggiormente impiegato a livello mondiale dai ricercatori in campo statistico. Nell'ambito della presente tesi è stato impiegato per tutte le elaborazioni richieste dal calcolo del coefficiente di permeabilità, incluse le elaborazioni preliminari di controllo dei dati e quelle successive di rappresentazione grafica dei risultati.

4.3 Descrizione del sistema sperimentale

Le prove sono state condotte mediante l'utilizzo di una strumentazione realizzata in laboratorio, specifica per questo tipo di test. La strumentazione in uso consisteva in due cilindri di plexiglas, inseriti all'interno di una struttura metallica, recanti all'interno due contenitori (box) di plastica (Figura 4.1).

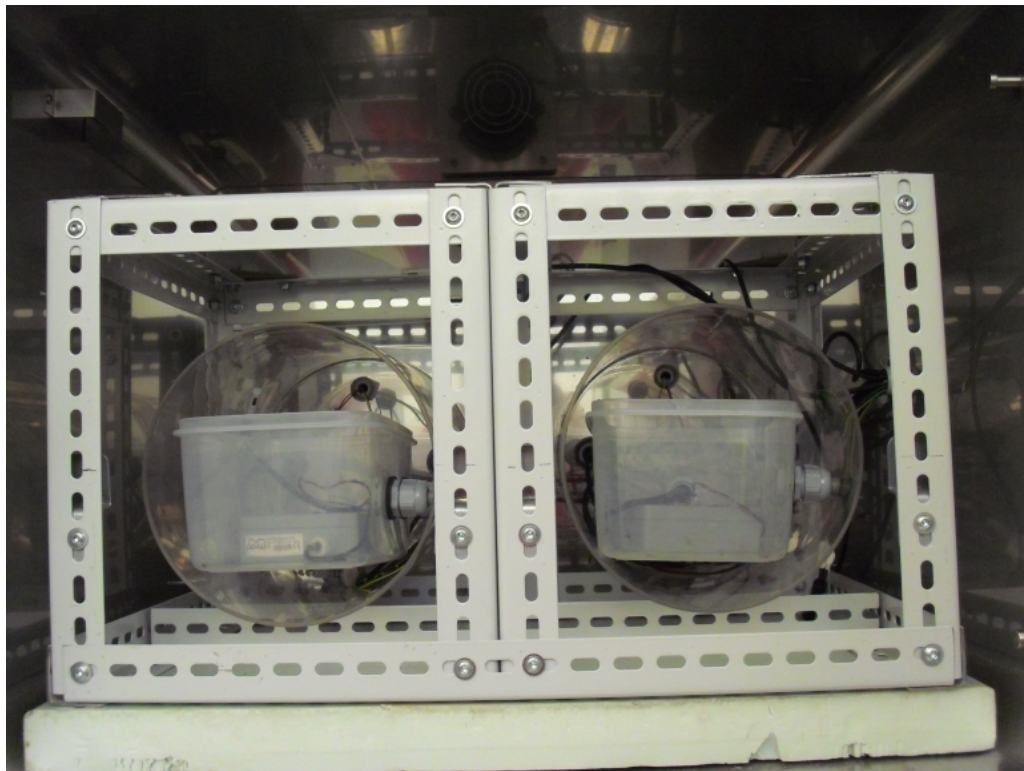


Figura 4.1: *Cilindri e box utilizzati per le prove.*

Sia i cilindri esterni sia i contenitori interni erano muniti di un kit di sensori che avevano lo scopo di misurare, ad intervalli specifici, i valori di concentrazione dell'ossigeno e dell'anidride carbonica, l'umidità relativa e la temperatura. I sensori erano collegati a due centraline microclimatiche (*data logger*) per la memorizzazione dei dati. Questa struttura così organizzata era inserita all'interno di una camera termica in maniera tale da poter controllare e regolare opportunamente i valori di temperatura (Figura 4.2).



Figura 4.2: Camera termica adoperata per le prove.

In dettaglio, all'interno di ogni contenitore cilindrico erano posti:

- un sensore per la misura della concentrazione di ossigeno (GS YUO-SA OYIGEN SENSOR SK-25);
- un sensore per la misura della concentrazione di anidride carbonica (AHLBORN, FY A600 CO₂, *Optical Gas Sensor*);

- un sensore unico per la misura della temperatura e dell'umidità relativa (ALMEMO).

Lo stesso set di sensori era posto all'interno di ogni box di plastica (Figura 4.3). Infine, un ultimo sensore per la misura della temperatura e dell'umidità relativa era posto all'interno della camera termica (HERAEUS).

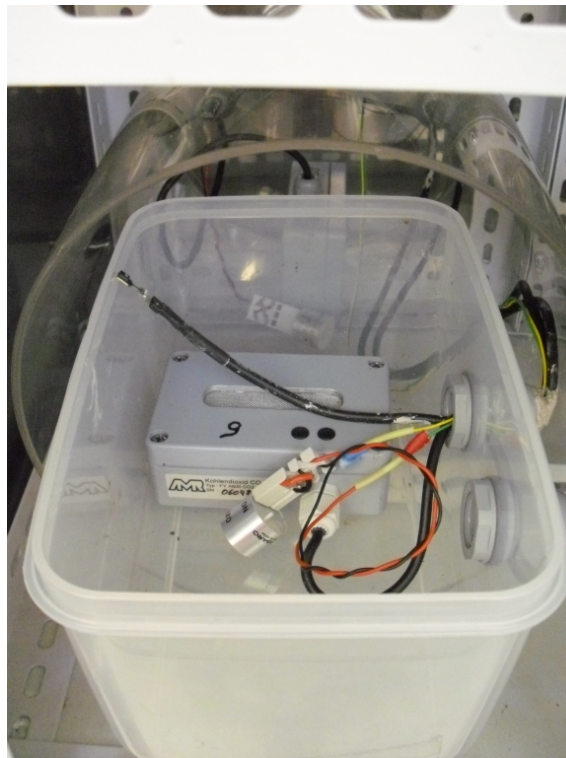


Figura 4.3: *Sensori all'interno del box.*

Tutti i sensori erano collegati a due centraline microclimatiche dell'Almemo: ad una erano collegati i sensori di ossigeno e anidride carbonica, all'altra quelli di temperatura e umidità relativa. La memorizzazione dei dati veniva effettuata ogni 2 minuti.

Le prove venivano condotte in accordo alla seguente procedura:

1. Accensione e programmazione della camera termica sulla base delle condizioni di temperatura da simulare.

2. Preparazione dei campioni di frutta. La frutta (prugne, scelte sia perché di stagione al momento delle prove sia perché climateriche) veniva selezionata sulla base del colore, del peso e delle dimensioni.
3. Inserimento, di solito, di 5 frutti, per complessivi circa 200 g, all'interno di ognuno dei due box.
4. Chiusura ermetica dei box mediante coperchi appositamente prodotti in laboratorio. Il coperchio consisteva in due cornici metalliche rivestite da guaina, tra cui veniva inserito il film oggetto di prova (Figura 4.4).
5. Chiusura ermetica dei cilindri con coperchio in plexiglas.



Figura 4.4: *Sistema per la chiusura ermetica dei box.*

Con la camera termica si sono simulate due diverse condizioni di stoccaggio:

1. temperatura crescente a gradini con cicli di 8 ore, con temperatura di partenza di circa 0°C e finale di circa 25°C , con salti di 5°C ;
2. temperatura fluttuante con cicli di 4 ore, con sali e scendi da circa 0°C fino a circa 10°C .

Lo scopo dell'impiego di due differenti condizioni di temperatura nasce dall'esigenza di capire come cambia la produzione dei gas all'interno della confezione durante condizioni diverse di stoccaggio. Gli andamenti tipo sono riportati nella figura 4.5.

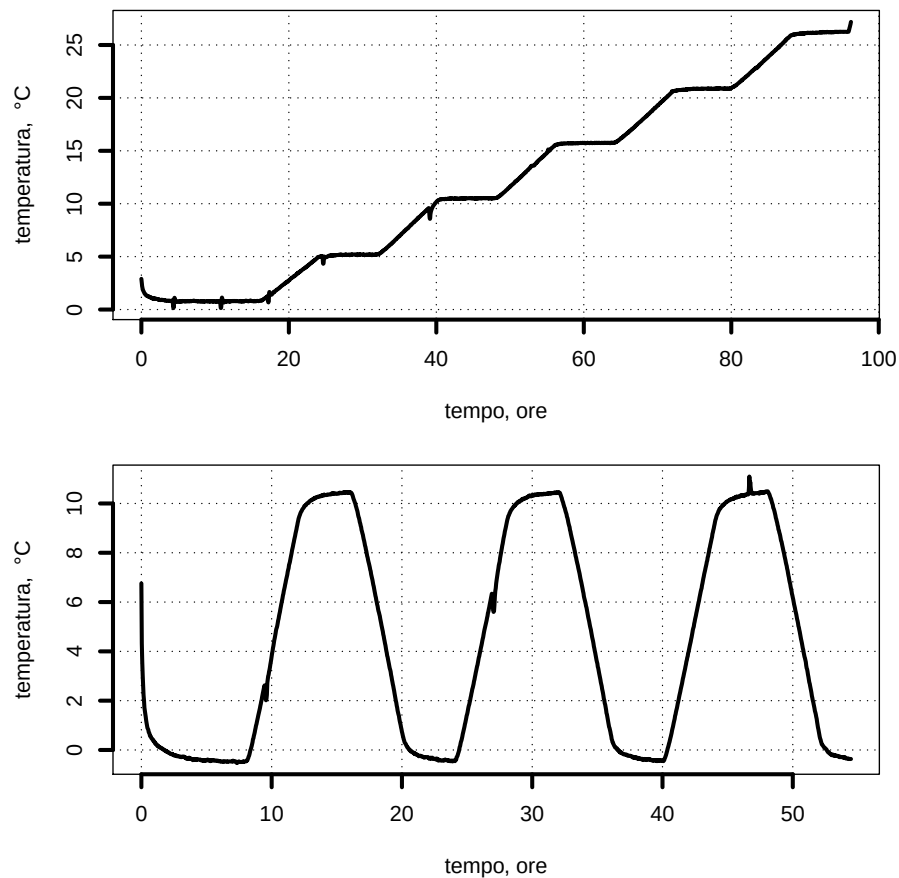


Figura 4.5: *Condizioni di temperatura nella camera termica.*

Con il ciclo fluttuante di temperatura sono state eseguite tre ripetizioni, mentre con il primo due.

Sono stati provati quattro diversi film, del tipo generalmente impiegato per la conservazione di frutta, le cui caratteristiche essenziali sono riportate nella tabella 4.1, anche se l'aspetto preminente della presente ricerca è incentrato sulla metodologia di calcolo.

Tabella 4.1: *Caratteristiche essenziali dei film utilizzati per le prove.*

Film	A	B	C	D
Tipo	Biodegradabile	Biodegradabile, starch-based	LDPE, micro-porous, stonefruit type	LDPE
Spessore, μm	25	25	35	25
Superficie, cm^2	165	165	165	165

4.4 Metodologia di calcolo

Il coefficiente di permeabilità P_B è stato calcolato in accordo all'equazione:

$$P_B = \frac{1}{S} \frac{\Delta Q}{\Delta \tau} \frac{\Delta h}{\Delta p} = GTR \frac{\Delta h}{\Delta p},$$

dove:

- $GTR = \frac{1}{S} \frac{\Delta Q}{\Delta \tau}$: *Gas Transmission Rate*, $\text{mg}/(\text{cm}^2 \text{ h})$ o $\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \text{ h})$;
- S : superficie del film, cm^2 ;
- $\frac{\Delta Q}{\Delta \tau}$: quantità di gas o vapore, espressa in massa (mg) o volume (cm^3), che attraversa il film per unità di tempo, mg/h o cm^3/h ;
- Δh : spessore del film plastico, cm;
- Δp : differenza fra le pressioni parziali del gas o del vapore sui due lati del film, Pa.

Con le unità indicate, il coefficiente di permeabilità risulta espresso in $\text{mg cm}/(\text{cm}^2 \text{ h Pa})$ o $\text{cm}^3 \text{ cm}/(\text{cm}^2 \text{ h Pa})$. La valutazione delle quantità

coinvolte nel suo calcolo è stata effettuata ipotizzando il comportamento ideale dei gas e ritenendo la pressione totale costante (sono state trascurate le modeste variazioni imputabili alle variazioni di temperatura) e pari a 101 325 Pa.

La variazione ΔQ nel tempo $\Delta\tau$, in volume o in massa, è stata calcolata con riferimento al cilindro. Essendo il cilindro, durante gli intervalli di misura, isolato dall'esterno, un'eventuale variazione della concentrazione di CO₂, O₂ o vapore acqueo contenuti al suo interno è stata imputata ad un loro passaggio attraverso il film. Come intervallo di tempo $\Delta\tau$ si è scelto 2 minuti, pari al tempo di campionamento dei *data logger*. Le equazioni utilizzate, unitamente al relativo codice di calcolo in linguaggio R, sono riportati nel capitolo dei risultati.

Il calcolo del coefficiente di permeabilità è stato effettuato all'interno di intervalli di tempo omogenei. Precisamente, in seno ad ogni ripetizione si sono determinati, sulla base delle rappresentazioni grafiche e sfruttando la funzione `R locator()` che restituisce le coordinate di un punto individuato con il puntatore del mouse all'interno dell'area grafica, gli intervalli di tempo corrispondenti ad andamenti di temperatura simili. Così, nei cicli di temperatura fluttuanti, si sono considerati gli intervalli di tempo in cui la temperatura era crescente, quelli in cui era decrescente, gli intervalli di “fine crescita” e quelli di “fine decrescita”, come riportato nella figura 4.6.

Per gli andamenti di temperatura crescente a gradini si sono determinati i tratti a temperatura costante e quelli a temperatura crescente, come indicato nella stessa figura 4.6.

Per ciascuno degli intervalli di tempo così determinati è stato effettuato sia un calcolo puntuale delle varie grandezze coinvolte, con tempo di campionamento $\Delta\tau$ di 2 minuti, sia un calcolo dei valori medi.

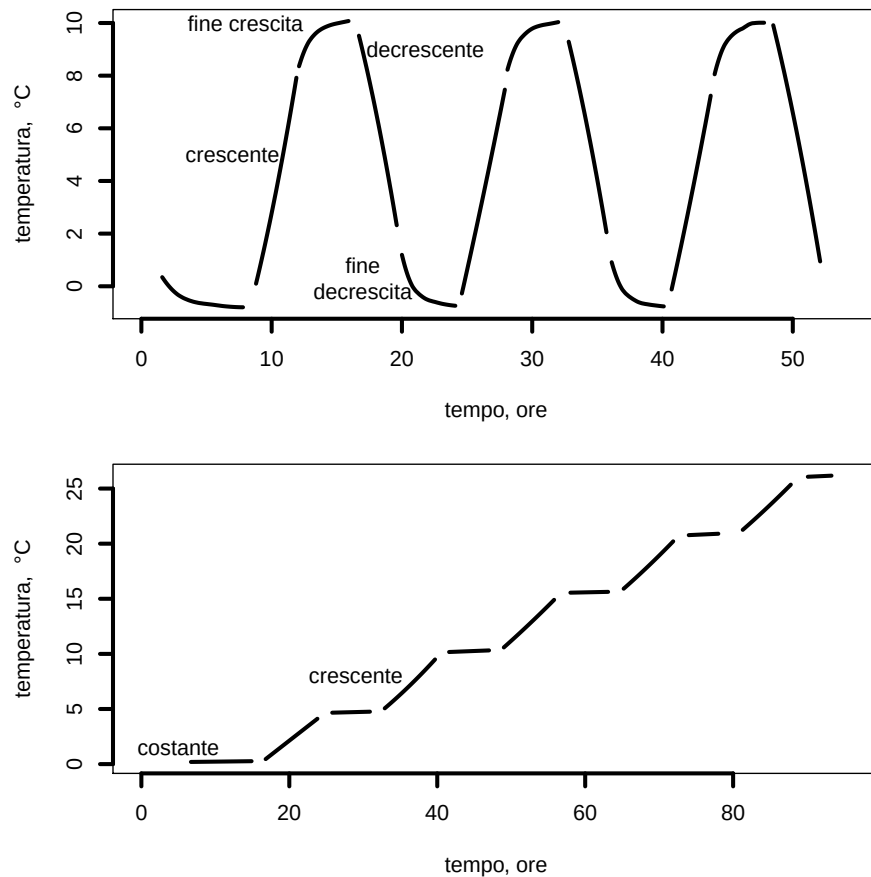


Figura 4.6: Esempi di intervalli di tempo scelti per il calcolo del coefficiente di permeabilità.

4.5 Calibrazione dei sensori di temperatura

Prima di essere impiegati nelle equazioni per il calcolo del coefficiente di permeabilità, i dati grezzi forniti dai sensori di temperatura e di concentrazione di ossigeno sono stati calibrati, mentre non è stata necessaria alcuna calibrazione per i sensori di umidità relativa.

Per quanto riguarda la temperatura, la calibrazione è stata effettuata mediante l'impiego di un calibratore di temperatura della ditta SIKA e consisteva nell'inserire il sensore all'interno di un apposito vano presente nel calibratore. Una volta inserito il sensore, si provvedeva a programmare il calibratore con il valore di temperatura da raggiungere. Le temperature scelte per la calibrazione sono variate da 0 a 25 °C con

salto di 5°C . Il calibratore raggiungeva la temperatura richiesta in pochi secondi e successivamente si controllava il valore di temperatura rilevato dal sensore, riportato sul *data logger* al quale era collegato. Infine, i valori reali di temperatura impostati dal calibratore e quelli rilevati dal sensore venivano riportati su una apposita tabella per poi determinare l'equazione di calibrazione più appropriata.

L'insieme dei valori di temperatura misurati dai vari sensori è riportato nella tabella 4.2.

Tabella 4.2: *Dati per la calibrazione dei sensori di temperatura.*

Temperatura di riferimento, $^{\circ}\text{C}$	Temperatura misurata, $^{\circ}\text{C}$				
	Camera termica	Box sinistro	Cilindro sinistro	Box destro	Cilindro destro
0	2.25	2.02	3.09	1.55	1.45
5	6.82	6.59	7.47	6.18	6.20
10	11.43	11.18	12.00	10.93	11.00
15	15.86	15.78	16.68	15.73	15.64
20	20.37	20.59	21.16	20.73	20.35
25	24.97	25.32	25.64	25.51	25.18

Riportando graficamente i valori di temperatura di riferimento in funzione di quelli rilevati dai sensori, si è ottenuta la figura 4.7, che indica l'esistenza di una relazione lineare fra le due serie di dati.

A conferma di ciò, eseguendo una regressione lineare dei valori della temperatura di riferimento su quelli rilevati dai sensori, si sono ottenuti i risultati riportati nella tabella 4.3.

Essa conferma l'esistenza di una relazione lineare altamente significativa fra le due serie di dati, testimoniata da valori del coefficiente di regressione praticamente unitari che consentono l'impiego delle equazioni a scopo predittivo.

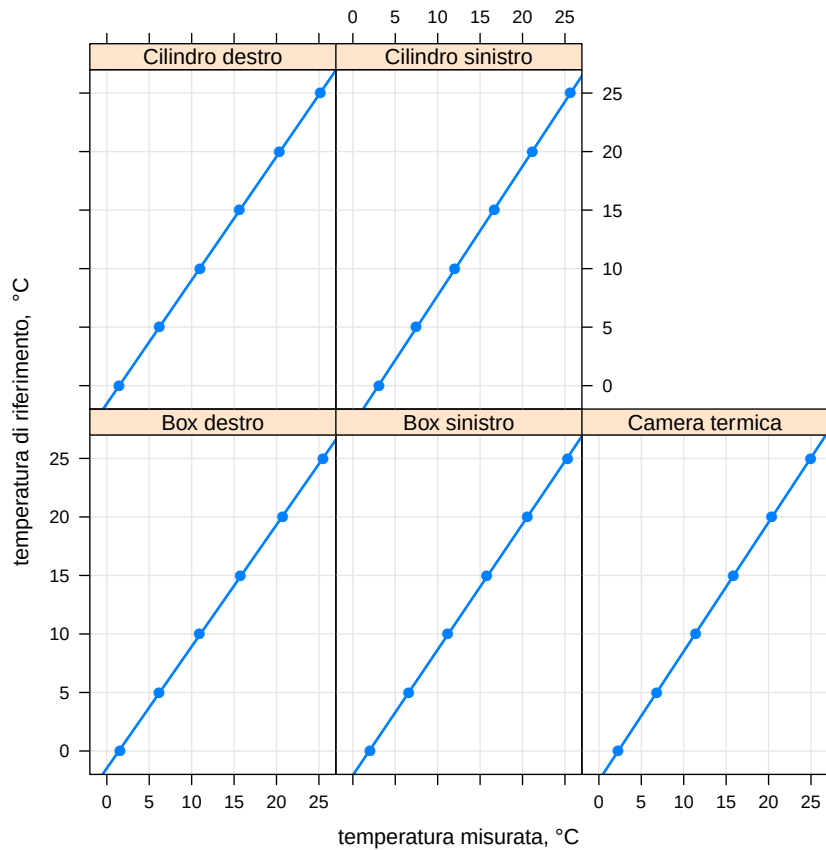


Figura 4.7: Misure per la calibrazione dei sensori di temperatura.

Tabella 4.3: Risultati della regressione lineare della temperatura di riferimento su quella misurata dai sensori.

Sensore	Coefficiente	Stima	Std. Err.	t -value	p -value	R^2
Box destro	pendenza	1.0400	0.0044	238.81	0.0000	0.9999
	intercetta	-1.4757	0.0686	-21.52	2.66e-15	
Box sinistro	pendenza	1.0729	0.0045	238.82	0.0000	0.9999
	intercetta	-2.0693	0.0707	-29.26	0.0000	
Cilindro destro	pendenza	1.0558	0.0044	238.83	0.0000	1.0000
	intercetta	-1.5462	0.0688	-22.46	1.11e-15	
Cilindro sinistro	pendenza	1.1040	0.0046	238.82	0.0000	0.9999
	intercetta	-3.3318	0.0753	-44.24	0.0000	
Camera termica	pendenza	1.1028	0.0046	238.82	0.0000	1.0000
	intercetta	-2.5167	0.0723	-34.79	0.0000	

Residual standard error: 0.0876 su 20 gradi di libertà.

4.6 Calibrazione dei sensori di ossigeno

I sensori di ossigeno forniscono in uscita valori espressi in millivolt; la loro caratteristica è lineare, ma è influenzata dalla temperatura e presenta un piccolo offset y_0 all'origine, come riportato nella figura 4.8, dove ogni retta si riferisce a una diversa temperatura.

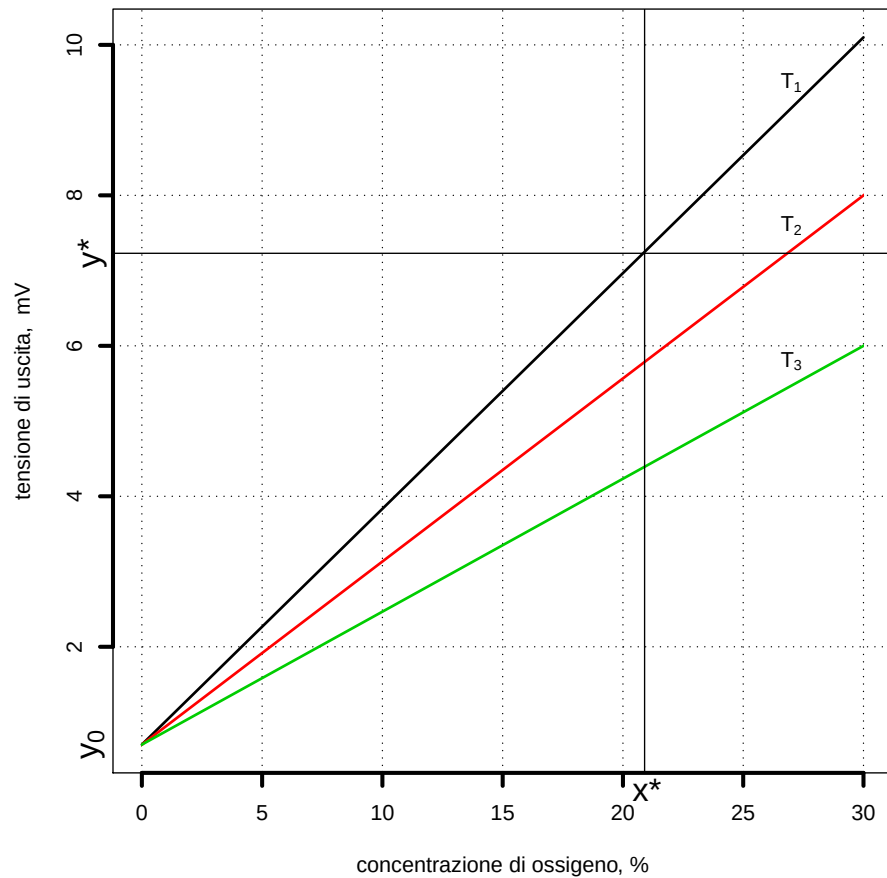


Figura 4.8: *Caratteristica dei sensori di ossigeno.*

Per la loro calibrazione, sono stati posti all'interno della camera termica dopo averla saturata con una concentrazione nota di ossigeno (20.9%) e facendo variare la temperatura da circa 8 a circa 26 °C, come riportato nella figura 4.9.

L'equazione della generica retta che descrive la caratteristica dei

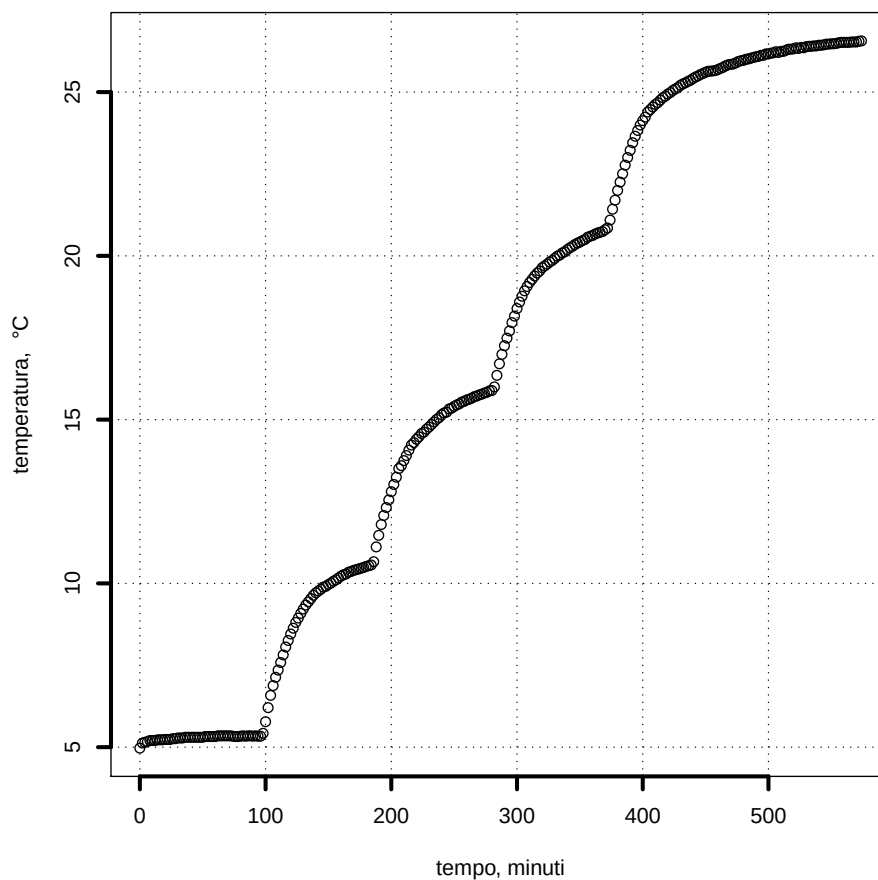


Figura 4.9: *Andamento della temperatura durante la calibrazione dei sensori di ossigeno.*

sensori ad una fissata temperatura può essere scritta nella forma:

$$y - y_0 = mx.$$

Imponendo il passaggio per il punto di coordinate (x^*, y^*) , si calcola il coefficiente angolare m :

$$m = \frac{y^* - y_0}{x^*},$$

e quindi l'andamento della concentrazione di ossigeno (x) in funzione della tensione d'uscita (y):

$$x = \frac{y - y_0}{m} = \frac{y - y_0}{y^* - y_0} x^*.$$

Il valore di offset y_0 per i quattro sensori è:

1. Box sinistro: 0.87 mV;
2. Cilindro sinistro: 0.72 mV;
3. Box destro: 0.70 mV;
4. Cilindro destro 0.42 mV.

Il valore della tensione di riferimento y^* corrispondente alla concentrazione di riferimento $x^* = 20.9\%$ al variare del tempo ha assunto l'andamento riportato nella figura 4.10.

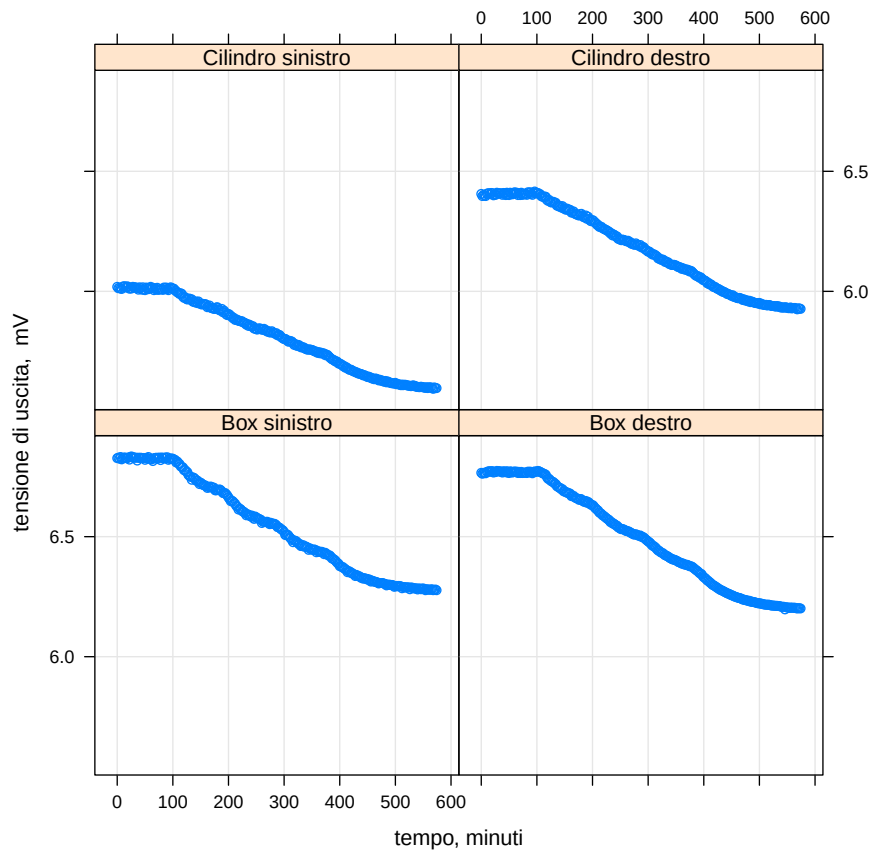


Figura 4.10: *Andamento della tensione di riferimento in funzione del tempo.*

Poiché al passare del tempo la temperatura tende a crescere, se ne deduce che l'incremento di temperatura si ripercuote sulla caratteristica dei sensori riducendo la tensione in uscita, come rappresentato nella figura 4.11.

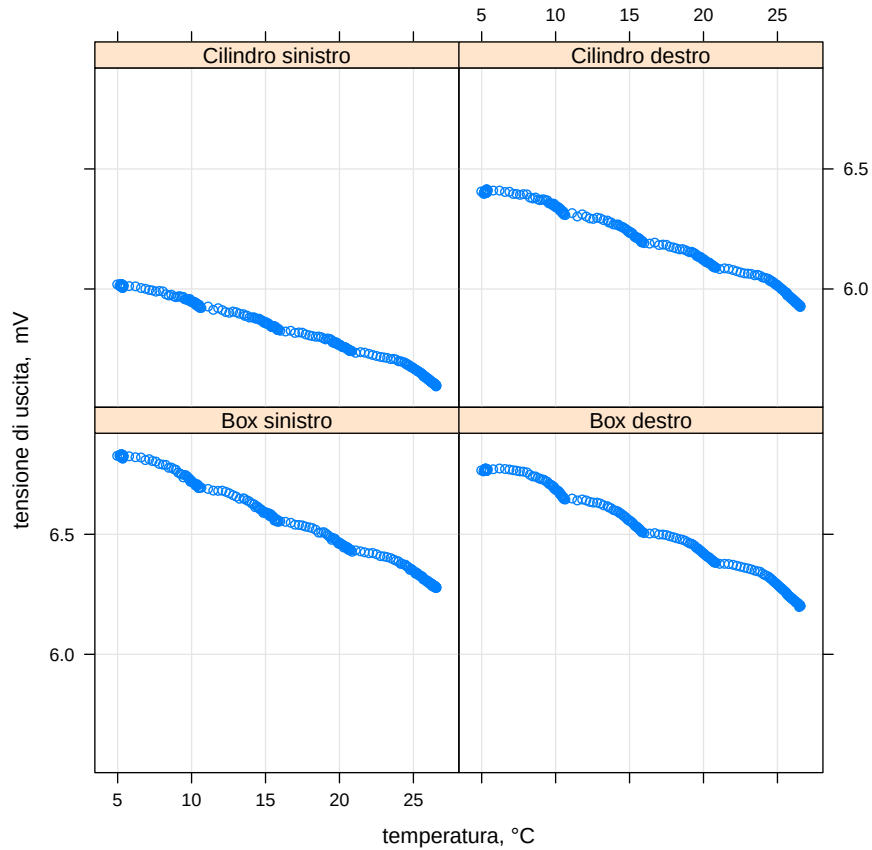


Figura 4.11: *Andamento della tensione di riferimento in funzione della temperatura.*

In definitiva, la calibrazione è stata effettuata in accordo alla seguente procedura:

1. Fissato il sensore, individuare il relativo offset y_0 ;
2. Sulla base del grafico di figura 4.11, individuare la tensione di riferimento y^* corrispondente alla concentrazione $x^* = 20.9\%$ per ogni valore di temperatura;

3. Determinare la concentrazione di ossigeno x corrispondente alla tensione y tramite la relazione: $x = \frac{y-y_0}{y^*-y_0}x^*$.

4.7 Pretrattamento dei dati

I dati grezzi di temperatura, di concentrazione di anidride carbonica e ossigeno, e di umidità relativa forniti dai sensori, sono stati preventivamente analizzati al fine eliminare quei fenomeni di *scattering* dovuti al sistema di acquisizione che si erano manifestati durante alcune ripetizioni. In figura 4.12 è riportato un esempio di pretrattamento dei dati grezzi di anidride carbonica, ove si sono eliminati i picchi palesemente spuri, sostituendoli con l'andamento continuo di base del segnale.

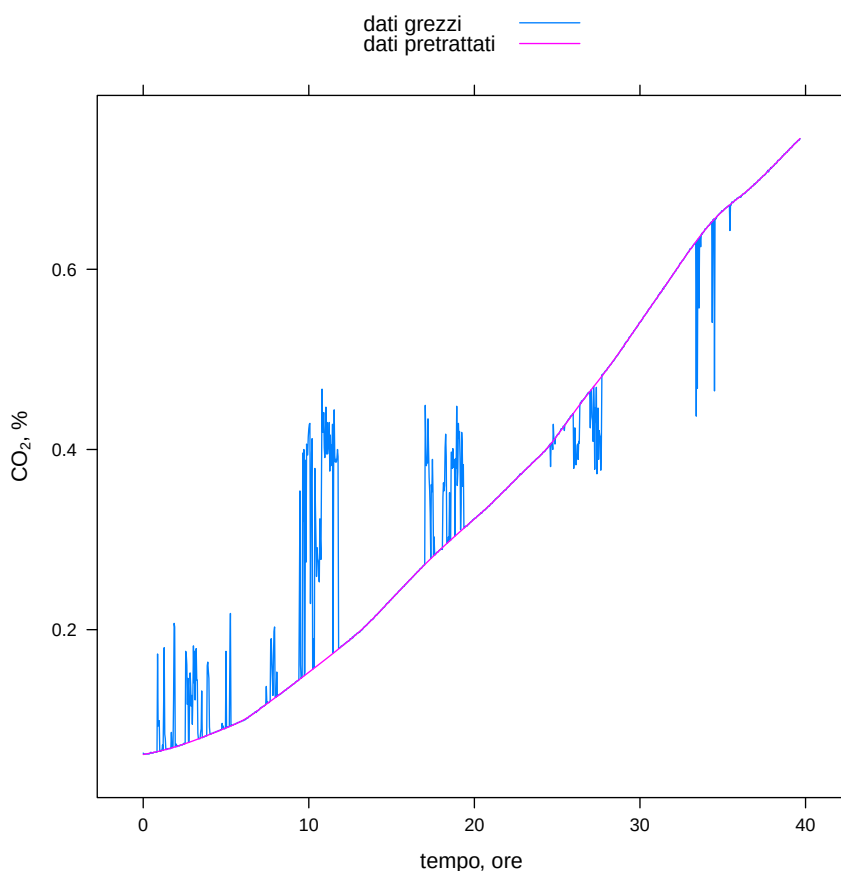


Figura 4.12: Esempio di pretrattamento dei dati grezzi di anidride carbonica.

Successivamente, si è effettuata una regressione locale del segnale in funzione del tempo all'interno di ciascun intervallo di analisi precedentemente individuato, così da compensare la discretizzazione dovuta alla risoluzione del sistema di acquisizione. Un esempio del risultato di tale analisi è riportato in figura 4.13.

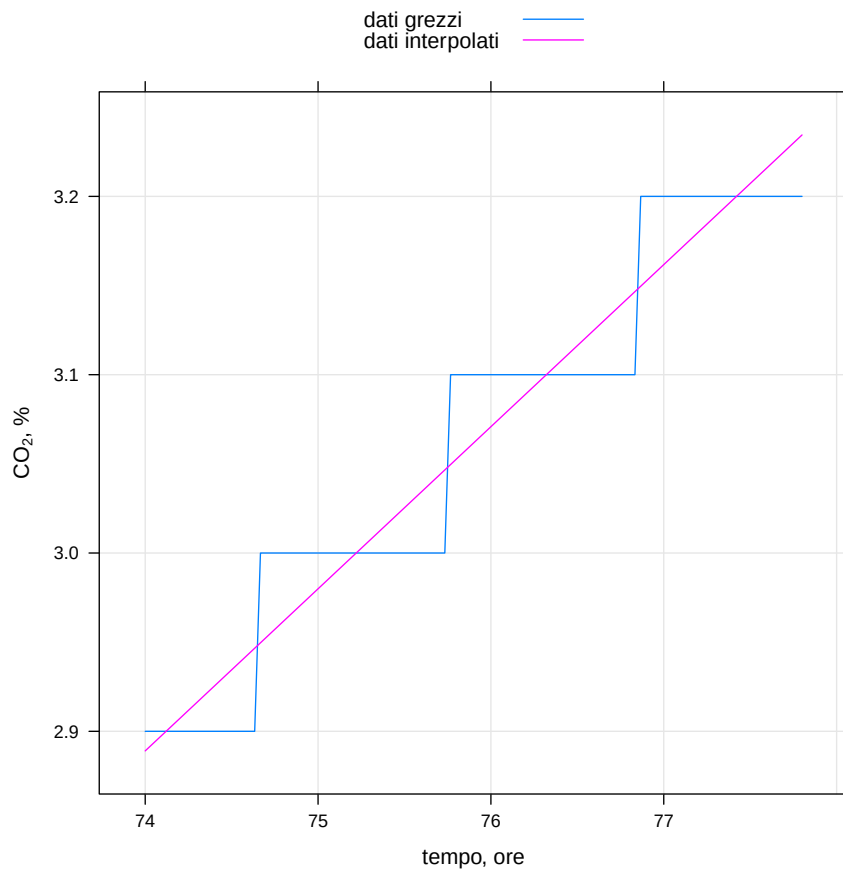


Figura 4.13: *Esempio di interpolazione dei dati grezzi di anidride carbonica.*

Quali funzioni interpolatrici sono state adottate funzioni lineari o quadratiche nella maggioranza dei casi, e solo in taluni casi si è resa necessaria una funzione cubica. Quando le funzioni polinomiali risultavano inadatte ad interpolare gli andamenti sperimentali, specie le temperature nelle fasi di fine crescita e di fine decrescita, si è fatto ricorso ad un'interpolazione smussata, fornita dalla funzione *R loess()*

(*local regression*), specificamente pensata per eseguire *fitting* locali. Un esempio dell'applicazione di tale funzione è riportato in figura 4.14.

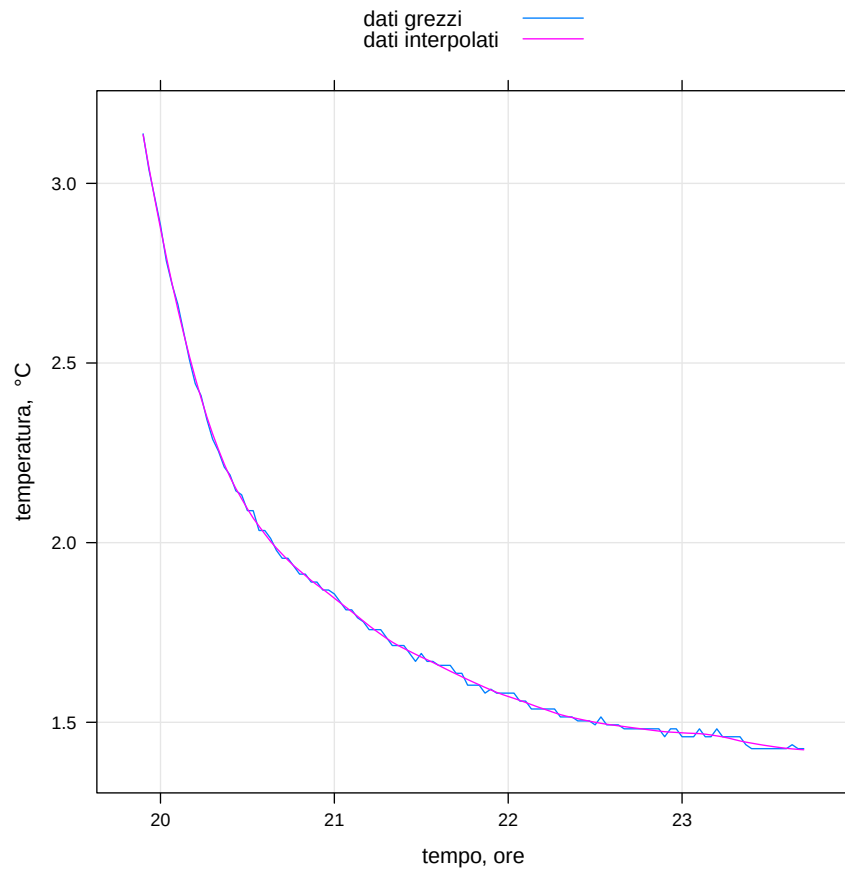


Figura 4.14: *Esempio di fitting locale dei dati grezzi di temperatura.*

Capitolo 5

Risultati e Discussione

5.1 Calcolo del coefficiente di permeabilità per ossigeno e anidride carbonica

5.1.1 *Transmission Rate* in massa

L'espressione utilizzata per il calcolo del coefficiente di permeabilità è stata:

$$P_{B_m} = GTR_m \frac{\Delta h}{\Delta p},$$

essendo Δh lo spessore del film, Δp la differenza fra le pressioni parziali del gas sui due lati del film e:

$$GTR_m = \frac{1}{S} \frac{\Delta m}{\Delta \tau} = \frac{1}{S} \frac{m(\tau) - m(\tau - \Delta \tau)}{\Delta \tau}$$

la *Gas Transmission Rate* espressa in termini di massa.

Per calcolare la massa m di gas (ossigeno o anidride carbonica) all'interno del contenitore al tempo τ , si è applicata l'equazione di stato dei gas perfetti.

Immaginando di comprimere isotermicamente alla temperatura T il gas fino alla pressione $p_0 = 1$ atm, esso occuperà un volume V_0 tale che:

$$p_0 V_0 = n R_0 T,$$

con n il numero di chilomoli di gas all'interno del contenitore e $R_0 = 8314 \text{ J}/(\text{kmol K})$ la costante di stato dei gas perfetti. Essendo:

$$n = \frac{m}{M},$$

con M massa molare del gas (kg/kmol), l'equazione di stato si può porre nella forma:

$$p_0 V_0 = \frac{m}{M} R_0 T,$$

da cui è possibile ricavare la massa m :

$$m = M \frac{p_0 V_0}{R_0 T}.$$

Indicando con V_c il volume (noto) del contenitore, e conoscendo la percentuale in volume $S\%$ di gas all'interno del contenitore perché direttamente misurata dal sensore, essendo:

$$S\% = \frac{V_0}{V_c} 100,$$

ne segue che la massa m può anche esprimersi come:

$$m = M \frac{p_0}{R_0 T} \frac{S\%}{100} V_c = \rho V_c,$$

con $\rho = M \frac{p_0}{R_0 T} \frac{S\%}{100}$ la massa volumica del gas all'interno del contenitore.

In definitiva, la massa di gas all'interno del contenitore, e quindi la GTR , è ricavabile attraverso le misure sperimentali effettuate di temperatura e concentrazione.

Il calcolo della pressione parziale del gas (O_2 o CO_2) all'interno del contenitore è stato basato sempre sull'equazione di stato, oltre che sulla legge di Dalton. Applicando l'equazione di stato al gas di interesse come fosse il solo ad occupare l'intero contenitore, si ottiene:

$$p V_c = n R_0 T.$$

Da essa si ricava:

$$p = \frac{m}{M} \frac{R_0 T}{V_c}.$$

Sostituendo in essa l'espressione della massa m prima calcolata, si ottiene:

$$p = \frac{1}{M} \frac{p_0 M}{R_0 T} \frac{S\%}{100} V_c \frac{R_0 T}{V_c}.$$

Semplificando si ottiene:

$$p = \left(\frac{S\%}{100} \right) p_0.$$

La pressione parziale del gas è dunque deducibile dalla sua concentrazione in volume all'interno del contenitore.

Applicando questa procedura ad entrambi i contenitori (cilindro e box contenente la frutta), sono state calcolate le pressioni parziali del gas (ossigeno e anidride carbonica) sui due lati del film e quindi la loro differenza Δp e il coefficiente di permeabilità P_{B_m} .

5.1.2 *Transmission Rate in volume*

In analogia al calcolo riferito alla massa, l'espressione utilizzata per calcolare il coefficiente di permeabilità riferito al volume è stata:

$$P_{B_v} = GTR_v \frac{\Delta h}{\Delta p},$$

con:

$$GTR_v = \frac{1}{S} \frac{\Delta V_0}{\Delta \tau} = \frac{1}{S} \frac{V_0(\tau) - V_0(\tau - \Delta \tau)}{\Delta \tau}$$

la *Gas Transmission Rate* espressa in termini di volume.

Il volume occupato dal gas al generico istante τ , riferito alla pressione p_0 di 1 atm, è stato calcolato in funzione della sua concentrazione:

$$V_0 = \left(\frac{S\%}{100} \right) V_c.$$

5.2 Calcolo del coefficiente di permeabilità per il vapore acqueo

Per tale calcolo, oltre all'equazione di stato dei gas perfetti e alla legge di Dalton, si è pure fatto ricorso alle leggi della psicrometria.

Utilizzando sempre la stessa equazione per esprimere il coefficiente di permeabilità:

$$P_{B_v} = GTR_v \frac{\Delta h}{\Delta p} = \frac{1}{S} \frac{V_0(\tau) - V_0(\tau - \Delta\tau)}{\Delta\tau},$$

il calcolo della pressione parziale del vapore p_v è stato eseguito sfruttando la definizione di umidità relativa HR :

$$HR\% = \frac{p_v}{p_{vs}} 100,$$

con p_{vs} pressione parziale di saturazione. La p_{vs} è stata espressa in funzione della temperatura t (°C) tramite la relazione (Forgione, 2002):

$$p_{vs} = 1000 \exp \left(16.6536 - \frac{4030.183}{t + 235} \right),$$

calcolabile in funzione della temperatura misurata. In definitiva, la pressione parziale del vapore è stata calcolata in funzione dell'umidità relativa $HR\%$ e della temperatura t misurate dai sensori come:

$$p_v = \left(\frac{HR\%}{100} \right) p_{vs}.$$

Nota la pressione parziale del vapore, si è calcolata la sua concentrazione in volume $S\%$ all'interno del contenitore tramite la relazione:

$$S\% = \frac{p_v}{p_0} 100,$$

e infine il volume V_0 da esso occupato come:

$$V_0 = \left(\frac{S\%}{100} \right) V_c,$$

con V_c volume del contenitore.

Determinato il volume V_0 , si è calcolato la sua variazione nel tempo $\Delta\tau$ e quindi la GTR_v e il coefficiente P_{B_v} .

Il calcolo della massa di vapore acqueo all'interno del contenitore è stato effettuato applicando l'equazione di stato:

$$p_v V_c = \frac{m}{M} R_0 T,$$

da cui:

$$m = M \frac{p_v}{R_0 T} V_c = \rho V_c,$$

con $\rho = M \frac{p_v}{R_0 T}$ massa volumica.

5.3 Calcolo della temperatura di rugiada

Il calcolo della temperatura di rugiada dell'aria all'interno dei contenitori (box e cilindro) è stato effettuato per via analitica esaminando il diagramma di Mollier. Con riferimento allo schema di figura 5.1, l'aria umida il cui stato termodinamico è individuato dal punto A ha una temperatura di rugiada t_r il cui valore coincide con quello della temperatura secca dell'aria satura di pari umidità specifica x (punto B).

Uguagliando le umidità specifiche dei due punti A e B , si ricava:

$$0.622 \frac{p_{vA}}{p_0 - p_{vA}} = 0.622 \frac{p_{vB}}{p_0 - p_{vB}},$$

da cui:

$$p_{vA} = p_{vB}.$$

Poiché l'aria del punto B è satura, la pressione parziale del vapore

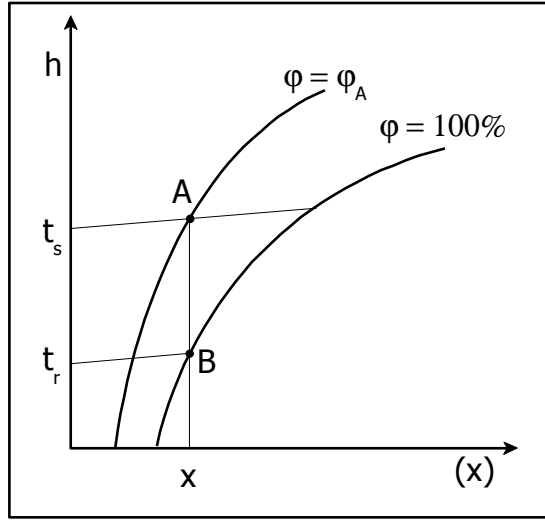


Figura 5.1: Schema per il calcolo della temperatura di rugiada.

d'acqua p_{vB} coincide con quella di saturazione p_{vsB} , per cui dipende dalla temperatura t_r ed è quindi esprimibile come:

$$p_{vsB} = 1000 \exp \left(16.6536 - \frac{4030.183}{t_r + 235} \right).$$

Da tale espressione si può ricavare la temperatura di rugiada in funzione della pressione parziale:

$$t_r = \frac{4030.183}{16.6536 - \ln \frac{p_{vsB}}{1000}} - 235.$$

Essendo:

$$p_{vsB} = p_{vB} = p_{vA},$$

ne segue che la temperatura di rugiada dell'aria il cui stato termodinamico è individuato nel diagramma di Mollier dal punto A può essere espressa come:

$$t_r = \frac{4030.183}{16.6536 - \ln \frac{p_{vA}}{1000}} - 235.$$

In definitiva, misurando temperatura t e umidità relativa $HR\%$ di un'aria umida, si calcolano in sequenza la pressione di saturazione $p_{vs} =$

$p_{vs}(t)$, la pressione parziale $p_v = p_v(HR\%, p_{vs})$, e la temperatura di rugiada $t_r = t_r(p_v)$.

Se poi si sostituisce nella precedente equazione l'espressione della pressione di saturazione in funzione della temperatura, si ottiene direttamente l'equazione per il calcolo della temperatura di rugiada in funzione della temperatura e dell'umidità relativa:

$$t_r = \frac{4030.183}{\frac{4030.183}{t + 235} - \ln \frac{HR\%}{100}} - 235.$$

5.4 Codici di calcolo

5.4.1 Aspetti generali

I dati su cui effettuare le elaborazioni sono stati preventivamente strutturati tramite *Microsoft Excel* in forma tabellare (`data.frame` nel linguaggio *R*), con ogni colonna assegnata a una variabile e ogni riga a una misura. Le uniche operazioni eseguite sui dati in questa fase sono state le eliminazioni manuali dei picchi anomali presenti in alcune ripetizioni. Successivamente la tabella è stata salvata in formato `csv`, usando come separatore di elenco il “;” e caricata in *R* per tutte le altre elaborazioni. Il codice di calcolo adoperato per queste operazioni di caricamento e di accesso alle singole variabili è il seguente (il testo dopo il simbolo # è un commento):

```
dati = read.csv("nome_file", header=T, fill=T,
               sep=";", dec=".") # lettura data.frame

# lettura singole variabili
Sigla = dati$Sigla # sigla che identifica la prova
Film = dati$Film # film oggetto di prova
Ciclo = dati$Ciclo # ciclo di temperatura
Rip = dati$Rip # ripetizione
Minuti = dati$Minuti # istante di misura, min
Ore = dati$Ore # istante di misura, ore
```

```
# dati grezzi nel cilindro
TCr = dati$TCr # temperatura nel cilindro, °C
CO2Cr = dati$CO2Cr # CO2 nel cilindro, %
O2Cv = dati$O2Cv # O2 nel cilindro, mV
HRCr = dati$HRCr # umidità relativa nel cilindro, %

# dati grezzi nel box
TBr = dati$TBr # temperatura nel box, °C
CO2Br = dati$CO2Br # CO2 nel box, %
O2Bv = dati$O2Bv # O2 nel box, mV
HRBr = dati$HRBr # umidità relativa nel box, %

# dati grezzi nella camera termica
TRr = dati$TRr # temperatura nella camera termica, °C
HRRr = dati$HRRr # umidità relativa nella camera termica, %

# dati pretrattati manualmente
CO2Ca = dati$CO2Ca # CO2 nel cilindro, %
HRCa = dati$HRCa # umidità relativa nel cilindro, %
TBa = dati$TBa # temperatura nel box, °C
CO2Ba = dati$CO2Ba # CO2 nel box, %
HRBa = dati$HRBa # umidità relativa nel box, %

# dati calibrati
TCc = dati$TCc # temperatura nel cilindro, °C
O2Cc = dati$O2Cc # O2 nel cilindro, %
TBc = dati$TBc # temperatura nel box, °C
O2Bc = dati$O2Bc # O2 nel box, %
TRc = dati$TRc # temperatura nella camera termica, °C

# dati interpolati all'interno di ogni intervallo di analisi
TC = dati$TC # temperatura nel cilindro, °C
CO2C = dati$CO2C # CO2 nel cilindro, %
O2C = dati$O2C # O2 nel cilindro, %
HRC = dati$HRC # umidità relativa nel cilindro, %
TB = dati$TB # temperatura nel box, °C
CO2B = dati$CO2B # CO2 nel box, %
O2B = dati$O2B # O2 nel box, %
HRB = dati$HRB # umidità relativa nel box, %
TR = dati$TR # temperatura nella camera termica, °C
HRR = dati$HRR # umidità relativa nella camera termica, %
```

Ogni singola prova è stata identificata da una sigla composta da tre caratteri: il primo coincidente con l'identificativo del film testato (A, B,

C e D), il secondo con un numero (4 o 8, relativo rispettivamente ai cicli di temperatura fluttuante o crescente a gradini), e il terzo con un altro numero (1, 2, o 3) riferito alla ripetizione.

Il ciclo di temperatura (fluttuante o crescente a gradini) è stato individuato con le sigle T4 e T8 rispettivamente.

Successivamente sono state predisposte le variabili per contenere i risultati dei calcoli relativi all'anidride carbonica (suffisso 1), al vapore d'acqua (water vapour—WV—, suffisso 2), e all'ossigeno (suffisso 3):

```
# anidride carbonica
pc1 = dati$pc1 # pressione parziale CO2 nel cilindro, Pa
pb1 = dati$pb1 # pressione parziale CO2 nel box, Pa
Dp1 = dati$Dp1 # differenza fra le pressioni, Pa
Vc1 = dati$Vc1 # volume di CO2 nel cilindro, cm^3
Dv1 = dati$Dv1 # variazione di volume, cm^3
GTRv1 = dati$GTRv1 # GTR CO2 in volume, cm^3/(cm^2 h)
PBv1 = dati$PBv1 # permeabilità CO2 in volume, cm^3 cm/(cm^2 h Pa)
vT1 = dati$vT1 # variazione di temperatura

# vapore d'acqua
pc2 = dati$pc2 # pressione parziale WV nel cilindro, Pa
pb2 = dati$pb2 # pressione parziale WV nel box, Pa
Dp2 = dati$Dp2 # differenza fra le pressioni, Pa
Vc2 = dati$Vc2 # volume di WV nel cilindro, cm^3
Dv2 = dati$Dv2 # variazione di volume, cm^3
GTRv2 = dati$GTRv2 # GTR WV in volume, cm^3/(cm^2 h)
PBv2 = dati$PBv2 # permeabilità WV in volume, cm^3 cm/(cm^2 h Pa)
dWC2 = dati$dWC2 # densità WV nel cilindro, micro g/L
mWC2 = dati$mWC2 # massa WV nel cilindro, mg
Dm2 = dati$Dm2 # variazione di massa, mg
GTRm2 = dati$GTRm2 # GTR WV in massa, mg/(cm^2 h)
PBm2 = dati$PBm2 # permeabilità WV in massa, mg cm/(cm^2 h Pa)
TdC = dati$TdC # temperatura di rugiada nel cilindro, °C
TdB = dati$TdB # temperatura di rugiada nel box, °C

# ossigeno
pc3 = dati$pc3 # pressione parziale O2 nel cilindro, Pa
pb3 = dati$pb3 # pressione parziale O2 nel box, Pa
Dp3 = dati$Dp3 # differenza fra le pressioni, Pa
Vc3 = dati$Vc3 # volume di O2 nel cilindro, cm^3
Dv3 = dati$Dv3 # variazione di volume, cm^3
```

```
GTRv3 = dati$GTRv3 # GTR 02 in volume, cm^3/(cm^2 h)
PBv3 = dati$PBv3 # permeabilità 02 in volume, cm^3 cm/(cm^2 h Pa)
```

La variabile `vT1` (variazione di temperatura) è stata utilizzata per la caratterizzazione di ciascun intervallo di tempo analizzato: temperatura crescente, decrescente, a fine crescita, a fine decrescita e costante.

Sono stati poi memorizzati alcuni dati del sistema di misura necessari per i calcoli, ovvero:

```
# dati del sistema sperimentale
S = 165 # superficie del film, cm^2
BV = 2870 # volume del box, cm^3
CV = 8167 - BV # volume del cilindro, cm^3
Dh1 = 25*10^(-4) # spessore del film, cm (A, B, D)
Dh2 = 35*10^(-4) # spessore del film, cm (C)
```

Infine, per calcolare le variazioni di massa o di volume dei gas all'interno del cilindro ($x(\tau) - x(\tau - \Delta\tau)$), si sono scritte due apposite funzioni `pn(x, n)` e `un(x, n)` operanti sul vettore x : la prima elimina dal vettore i primi n valori, la seconda elimina gli ultimi n . In tal modo, la quantità (`pn(x) - un(x)`) rappresenta la differenza fra il valore assunto dalla variabile x all'istante τ e quello assunto n passi prima. Essendo l'intervallo di campionamento pari a 2 minuti e ponendo $n = 1$ (il valore può comunque essere cambiato), si ottiene $\Delta\tau = 2n = 2$ minuti. Il codice adoperato è il seguente:

```
np = 1 # numero punti per calcolare la differenza
Dt = 2*np # delta tau, min
# pn elimina i primi n valori di un vettore
pn = function(x, n=np){x[-(1:n)]}
# un elimina gli ultimi n valori di un vettore
un = function(x, n=np){x[1:(length(x)-n)]}
```


5.4.2 Calibrazione della temperatura

La calibrazione dei valori di temperatura è stata attuata sulla base delle rette di regressione delle temperature di riferimento `tr` su quelle misurate `tm`. L'equazione di ogni retta ottenuta è stata utilizzata per predire i valori effettivi in funzione di quelli misurati dai sensori. Il codice implementato è il seguente:

```
tr = seq(0, 25, by=5) # temperatura di riferimento
tm1 = c(2.25, 6.82, 11.43, 15.86, 20.37, 24.97) # camera termica
tm2 = c(2.02, 6.59, 11.18, 15.78, 20.59, 25.32) # box sinistro
tm3 = c(3.09, 7.47, 12.00, 16.68, 21.16, 25.64) # cilindro sinistro
tm4 = c(1.55, 6.18, 10.93, 15.73, 20.73, 25.51) # box destro
tm5 = c(1.45, 6.20, 11.00, 15.64, 20.35, 25.18) # cilindro destro

plot(tm1, tr)
reg1 = lm(tr ~ tm1); summary(reg1); abline(reg1)
tf1 = predict(reg1, newdata=data.frame(tm1=TRr))
dati$TRc = tf1

plot(tm2, tr)
reg2 = lm(tr ~ tm2); summary(reg2); abline(reg2)
cond = Film=="A" | Film=="D"
tf2 = predict(reg2, newdata=data.frame(tm2=TBa[cond]))
TBc[cond] = tf2; dati$TBc = TBc

plot(tm3, tr)
reg3 = lm(tr ~ tm3); summary(reg3); abline(reg3)
cond = Film=="A" | Film=="D"
tf3 = predict(reg3, newdata=data.frame(tm3=TCr[cond]))
TCc[cond] = tf3; dati$TCc = TCc

plot(tm4, tr)
reg4 = lm(tm4 ~ tr); summary(reg4); abline(reg4)
cond = Film=="C" | Film=="B"
tf4 = predict(reg4, newdata=data.frame(tm4=TBa[cond]))
TBc[cond] = tf4; dati$TBc = TBc

plot(tm5, tr)
reg5 = lm(tm5 ~ tr); summary(reg5); abline(reg5)
cond = Film=="C" | Film=="B"
tf5 = predict(reg5, newdata=data.frame(tm5=TCr[cond]))
TCc[cond] = tf5; dati$TCc = TCc
```

```
# salvataggio file
write.table(dati, file = "nome_file", sep = ";",
            dec = ".", row.names = F, col.names = T)
```

5.4.3 Coefficiente di permeabilità all'anidride carbonica

Il calcolo è stato sviluppato in tre fasi:

1. analisi dei dati di temperatura;
2. analisi dei dati di anidride carbonica;
3. calcolo vero e proprio del coefficiente di permeabilità.

Dovendo procedere manualmente alla scelta delle operazioni di filtraggio da effettuare sui dati grezzi, non è stato possibile eseguire mediante un unico ciclo l'intero calcolo. Pertanto, il programma di calcolo è stato impostato in modo da fissare la prova e gli istanti di inizio e fine dell'intervallo di tempo da analizzare. Attualmente occorre fissare il valore della variabile `sigla` che individua la prova da analizzare, quello di inizio analisi (`T1`), e quello di fine analisi (`T2`). In un secondo tempo, dopo aver filtrato i dati grezzi, sarà sempre possibile inserire le successive istruzioni in un *loop* ed eseguire il calcolo in automatico.

Inoltre, per poter meglio interpolare gli andamenti delle varie grandezze, si è strutturato il codice in modo da rendere possibile l'ampliamento dell'intervallo di analisi, memorizzando però poi solo i dati rientranti nell'intervallo originario. Un aiuto decisivo nella scelta della funzione interpolante (polinomiale e relativo grado, oppure *fitting* locale) è stato trovato nella rappresentazione grafica dei segnali (funzione `xyplo()`). Il codice adoperato per il pretrattamento dei segnali di temperatura è il seguente:

```
# scelta di prova, tempo inizio e tempo fine analisi
sigla = "A41"; T1 = 4.6; T2 = 7.7
```

```
cond = (Sigla==sigla) & (Ore <= T2) & (Ore >= T1)

# box
x = Ore[cond]; y = TBc[cond]; summary(y)
DT1 = 0.0; DT2 = 0.0
cond1 = (Sigla==sigla) & (Ore <= T2+DT2) & (Ore >= T1-DT1)
x1 = Ore[cond1]; y1 = TBc[cond1]; summary(y1)
xyplot(y1 ~ x1, type=c("l", "g"),
       xlab="tempo, ore", ylab="temperatura, °C")
reg = lm(y1 ~ poly(x1, 2)); summary(reg)
reg = loess(y1 ~ x1, span=0.5)
yf1 = predict(reg, data.frame(x1=x1))
xyplot(y1 + yf1 ~ x1, type=c("l", "g"),
       xlab="tempo, ore", ylab="temperatura, °C")
n = length(x); n; n1 = length(x1); n1; m = DT1*60/2; m
TB[cond] = yf1[(m+1):(m+n)]; dati$TB = TB

# cilindro
x = Ore[cond]; y = TCc[cond]; summary(y)
DT1 = 0.0; DT2 = 0.0
cond1 = (Sigla==sigla) & (Ore <= T2+DT2) & (Ore >= T1-DT1)
x1 = Ore[cond1]; y1 = TCc[cond1]; summary(y1)
xyplot(y1 ~ x1, type=c("l", "g"),
       xlab="tempo, ore", ylab="temperatura, °C")
reg = lm(y1 ~ poly(x1, 2)); summary(reg)
reg = loess(y1 ~ x1, span=0.5)
yf1 = predict(reg, data.frame(x1=x1))
xyplot(y1 + yf1 ~ x1, type=c("l", "g"),
       xlab="tempo, ore", ylab="temperatura, °C")
n = length(x); n; n1 = length(x1); n1; m = DT1*60/2; m
TC[cond] = yf1[(m+1):(m+n)]; dati$TC = TC

# camera termica
x = Ore[cond]; y = TRc[cond]; summary(y)
DT1 = 0.0; DT2 = 0.0
cond1 = (Sigla==sigla) & (Ore <= T2+DT2) & (Ore >= T1-DT1)
x1 = Ore[cond1]; y1 = TRc[cond1]; summary(y1)
xyplot(y1 ~ x1, type=c("l", "g"),
       xlab="tempo, ore", ylab="temperatura, °C")
reg = lm(y1 ~ poly(x1, 2)); summary(reg)
reg = loess(y1 ~ x1, span=0.5)
yf1 = predict(reg, data.frame(x1=x1))
xyplot(y1 + yf1 ~ x1, type=c("l", "g"),
       xlab="tempo, ore", ylab="temperatura, °C")
n = length(x); n; n1 = length(x1); n1; m = DT1*60/2; m
```

```
TR[cond] = yf1[(m+1):(m+n)]; dati$TR = TR

# variazione di temperatura:
# costante, crescente, decrescente, fine crescita, fine decrescita
vT = "fine decrescita"
vT1[cond] = vT; dati$vT1 = vT1
```

Il codice per il pretrattamento dei segnali di anidride carbonica all'interno del cilindro e del box è molto simile al precedente:

```
# cilindro
x = Ore[cond]; y = CO2Ca[cond]; summary(y)
DT1 = 0.0; DT2 = 0.0
cond1 = (Sigla==sigla) & (Ore <= T2+DT2) & (Ore >= T1-DT1)
x1 = Ore[cond1]; y1 = CO2Ca[cond1]; summary(y1)
xyplot(y1 ~ x1, type=c("l", "g"),
        xlab="tempo, ore", ylab=expression(CO[2]*", %"))
reg = lm(y1 ~ poly(x1, 1)); summary(reg)
reg = loess(y1 ~ x1, span=0.75)
yf1 = predict(reg, data.frame(x1=x1))
xyplot(y1 + yf1 ~ x1, type=c("l", "g"),
        xlab="tempo, ore", ylab=expression(CO[2]*", %"))
n = length(x); n; n1 = length(x1); n1; m = DT1*60/2; m
CO2C[cond] = yf1[(m+1):(m+n)]; dati$CO2C = CO2C

# box
x = Ore[cond]; y = CO2Ba[cond]; summary(y)
DT1 = 0.0; DT2 = 0.0
cond1 = (Sigla==sigla) & (Ore <= T2+DT2) & (Ore >= T1-DT1)
x1 = Ore[cond1]; y1 = CO2Ba[cond1]; summary(y1)
xyplot(y1 ~ x1, type=c("l", "g"),
        xlab="tempo, ore", ylab=expression(CO[2]*", %"))
reg = loess(y1 ~ x1, span=1.0)
reg = lm(y1 ~ poly(x1, 2)); summary(reg)
yf1 = predict(reg, data.frame(x1=x1))
xyplot(y1 + yf1 ~ x1, type=c("l", "g"),
        xlab="tempo, ore", ylab=expression(CO[2]*", %"))
n = length(x); n; n1 = length(x1); n1; m = DT1*60/2; m
CO2B[cond] = yf1[(m+1):(m+n)]; dati$CO2B = CO2B
```

Infine, è stato sviluppato il calcolo del coefficiente di permeabilità, a sua volta suddiviso in due momenti: calcolo del valore puntuale e calcolo del valore medio per l'intero intervallo. Ad esso segue la memorizzazione

dei risultati ottenuti: nello stesso file di partenza per i valori puntuali e in un altro file `csv` per i valori medi.

```
C02Cf = C02C[cond] # valori per il calcolo
C02Bf = C02B[cond] # valori per il calcolo

pc = 1013*C02Cf # pressione parziale CO2 nel cilindro, Pa
pb = 1013*C02Bf # pressione parziale CO2 nel box, Pa
Dp = pb - pc # differenza fra le pressioni, Pa

x = Ore[cond]
xyplot(pc + pb + Dp ~ x, type=c("l", "g"),
       xlab="tempo, ore", ylab="pressione parziale, Pa",
       key = simpleKey(text=c("Cilindro", "Box", "Differenza"))))

Vc = C02Cf/100*CV # volume di CO2 nel cilindro, cm^3
Dv = c(rep(NA, np), pn(Vc)-un(Vc)) # variazione di Vc, cm^3
GTRv = 1/S * Dv/Dt * 60 # GTR in volume, cm^3/(cm^2 h)
if (substr(sigla, start=1, stop=1)=="C") Dh = Dh2 else Dh = Dh1
# coeff. permeabilità riferito al volume, (cm^3 cm)/(cm^2 h Pa)
PBv = GTRv * Dh/Dp

# grafici
xyplot(Dv ~ x, type=c("l", "g"), xlab="tempo, ore",
       ylab=expression(CO[2]*" variazione di volume, " *cm^3))
xyplot(GTRv ~ x, type=c("l", "g"), xlab="tempo, ore",
       ylab=expression("GTR, " *cm^3/cm^2*h))
xyplot(PBv ~ x, type=c("l", "g"), xlab="tempo, ore",
       ylab=expression("permeabilità, " *cm^3*cm/"Pa " *cm^2*h))

# memorizzazione dei risultati
pc1[cond] = pc; pb1[cond] = pb; Dp1[cond] = Dp
Vc1[cond] = Vc; Dv1[cond] = Dv
GTRv1[cond] = GTRv; PBv1[cond] = PBv

dati$pc1 = pc1; dati$pb1 = pb1; dati$Dp1 = Dp1
dati$Vc1 = Vc1; dati$Dv1 = Dv1
dati$GTRv1 = GTRv1; dati$PBv1 = PBv1

# calcolo dei valori medi e della deviazione standard
mTC = mean(TC[cond]); mTC # temperatura media nel cilindro
mTB = mean(TB[cond]); mTB # temperatura media nel box
mTR = mean(TR[cond]); mTR # temperatura media nella camera termica
```

```
mGTRv = mean(GTRv, na.rm=T); mGTRv # media TRv
mPBv = mean(PBv, na.rm=T); mPBv # media PBv
sdPBv = sd(PBv, na.rm=T); sdPBv # sd PBv
x = summary(PBv)[c(1, 4, 6)]; x

res = c("sigla"=sigla, "T1"=T1, "T2"=T2, "mTC"=mTC, "mTB"=mTB,
        "mTR"=mTR, "vT"=vT, "mGTRv"=mGTRv, x, "sdPBv"=sdPBv)

# salvataggio dei file con i risultati
write.table(t(res), file = "PBC02.csv", append=T,
            sep = ";", dec = ".", row.names = F, col.names = T)
write.table(dati, file = "nome_file", sep = ";",
            dec = ".", row.names = F, col.names = T)
```

5.4.4 Coefficiente di permeabilità al vapore acqueo

Avendo già analizzato gli andamenti della temperatura all'interno degli intervalli di interesse, il calcolo della permeabilità al vapore acqueo è stato sviluppato in due fasi:

1. analisi dei dati di umidità relativa;
2. calcolo vero e proprio del coefficiente di permeabilità.

L'analisi dei dati di umidità relativa è stata svolta in modo del tutto analogo a quanto visto per l'anidride carbonica, ovvero, scelta la prova, il tempo di inizio e quello di fine analisi, si è individuata, sulla scorta della rappresentazione grafica, la migliore equazione per l'interpolazione dei dati (lineare, quadratica, cubica o *local fitting*). Il codice adoperato per questa fase di pretrattamento è il seguente:

```
# scelta di prova, tempo inizio e tempo fine analisi
sigla = "A43"; T1 = 20.4; T2 = 23.9
cond = (Sigla==sigla) & (Ore <= T2) & (Ore >= T1)

# cilindro
x = Ore[cond]; y = HRCc[cond]; summary(y)
DT1 = 0.0; DT2 = 0.0
cond1 = (Sigla==sigla) & (Ore <= T2+DT2) & (Ore >= T1-DT1)
x1 = Ore[cond1]; y1 = HRCc[cond1]; summary(y1)
```

```
xyplot(y1 ~ x1, type=c("l", "g"),
       xlab="tempo, ore", ylab="umidità relativa, %")
reg = loess(y1 ~ x1, span=0.25)
reg = lm(y1 ~ poly(x1, 2)); summary(reg)
yf1 = predict(reg, data.frame(x1=x1))
xyplot(y1 + yf1 ~ x1, type=c("l", "g"),
       xlab="tempo, ore", ylab="umidità relativa, %")
n = length(x); n; n1 = length(x1); n1; m = DT1*60/2; m
HRC[cond] = yf1[(m+1):(m+n)]; dati$HRC = HRC

# box
x = Ore[cond]; y = HRBc[cond]; summary(y)
DT1 = 0.0; DT2 = 0.0
cond1 = (Sigla==sigla) & (Ore <= T2+DT2) & (Ore >= T1-DT1)
x1 = Ore[cond1]; y1 = HRBc[cond1]; summary(y1)
xyplot(y1 ~ x1, type=c("l", "g"),
       xlab="tempo, ore", ylab="umidità relativa, %")
reg = loess(y1 ~ x1, span=0.5)
reg = lm(y1 ~ poly(x1, 2)); summary(reg)
yf1 = predict(reg, data.frame(x1=x1))
xyplot(y1 + yf1 ~ x1, type=c("l", "g"),
       xlab="tempo, ore", ylab="umidità relativa, %")
n = length(x); n; n1 = length(x1); n1; m = DT1*60/2; m
HRB[cond] = yf1[(m+1):(m+n)]; dati$HRB = HRB

# camera termica
x = Ore[cond]; y = HRRc[cond]; summary(y)
DT1 = 0.0; DT2 = 0.0
cond1 = (Sigla==sigla) & (Ore <= T2+DT2) & (Ore >= T1-DT1)
x1 = Ore[cond1]; y1 = HRRc[cond1]; summary(y1)
xyplot(y1 ~ x1, type=c("l", "g"),
       xlab="tempo, ore", ylab="umidità relativa, %")
reg = loess(y1 ~ x1, span=0.25); yf1 = reg$fitted
reg = lm(y1 ~ poly(x1, 2)); summary(reg)
yf1 = predict(reg, data.frame(x1=x1))
xyplot(y1 + yf1 ~ x1, type=c("l", "g"),
       xlab="tempo, ore", ylab="umidità relativa, %")
n = length(x); n; n1 = length(x1); n1; m = DT1*60/2; m
HRR[cond] = yf1[(m+1):(m+n)]; dati$HRR = HRR
```

Il calcolo del coefficiente di permeabilità è stato ottenuto con il codice sotto riportato, anch'esso suddiviso nelle fasi di calcolo dei valori puntuali, calcolo dei valori medi all'interno del singolo intervallo, e di salvataggio dei risultati ottenuti:

```
HRCf = HRC[cond] # valori per il calcolo
HRBf = HRB[cond] # valori per il calcolo

# pressioni di saturazione, Pa
pvsc = 1000*exp(16.6536-4030.183/(TC[cond] + 235)) # cilindro
pvsb = 1000*exp(16.6536-4030.183/(TB[cond] + 235)) # box

pc = HRCf/100*pvsc # pressione parziale nel cilindro, Pa
pb = HRBf/100*pvsb # pressione parziale nella box, Pa
Dp = pb - pc # differenza di pressione

x = Ore[cond]
xyplot(pc + pb + Dp ~ x, type=c("l", "g"),
       xlab="tempo, ore", ylab="pressione parziale, Pa",
       key = simpleKey(text=c("Cilindro", "Box", "Differenza"))))

WVC = pc/1013 # percentuale in volume di WV nel cilindro
Vc = WVC/100*CV # volume di WV nel cilindro, cm^3
Dv = c(rep(NA, np), pn(Vc)-un(Vc)) # variazione di Vc, cm^3
GTRv = 1/S * Dv/Dt * 60 # GTR in volume, cm^3/(cm^2 h)
if (substr(sigla, start=1, stop=1)=="C") Dh = Dh2 else Dh = Dh1
# coeff. permeabilità riferito al volume, (cm^3 cm)/(cm^2 h Pa)
PBv = GTRv * Dh/Dp

# grafici
xyplot(Dv ~ x, type=c("l", "g"), xlab="tempo, ore",
       ylab=expression("variazione volume WV, " * cm^3))
xyplot(GTRv ~ x, type=c("l", "g"), xlab="tempo, ore",
       ylab=expression(GTR[v] * " " * cm^3/cm^2*h))
xyplot(PBv ~ x, type=c("l", "g"), xlab="tempo, ore",
       ylab=expression("permeabilità, " * cm^3*cm/"Pa " * cm^2*h))

Tc = TC[cond] + 273.15 # temperatura nel cilindro, K
dWC = pc/((8314/18)*Tc) * 10^6 # densità WV cilindro, micro g/L
mWC = dWC * CV/10^6 # massa WV nel cilindro, mg
Dm = c(rep(NA, np), pn(mWC)-un(mWC)) # var. massa WV cilindro, mg
GTRm = 1/S * Dm/Dt * 60 # GTR in massa, mg/(cm^2 h)
# coeff. permeabilità riferito alla massa, (mg cm)/(cm^2 h Pa)
PBm = GTRm * Dh/Dp

# grafici
xyplot(Dm ~ x, type=c("l", "g"), xlab="tempo, ore",
       ylab="variazione massa, mg")
xyplot(GTRm ~ x, type=c("l", "g"), xlab="tempo, ore",
```



```

        ylab=expression(GTR[m]*", " *mg/cm^2*h))
xyplot(PBm ~ x, type=c("l", "g"), xlab="tempo , ore",
        ylab=expression("permeabilità, " *mg*cm/"Pa " *cm^2*h))

# memorizzazione dei risultati
pc2[cond] = pc; pb2[cond] = pb; Dp2[cond] = Dp
Vc2[cond] = Vc; Dv2[cond] = Dv
GTRv2[cond] = GTRv; PBv2[cond] = PBv
dWC2[cond] = dWC; mWC2[cond] = mWC; Dm2[cond] = Dm
GTRm2[cond] = GTRm; PBm2[cond] = PBm

dati$pc2 = pc2; dati$pb2 = pb2; dati$Dp2 = Dp2
dati$Vc2 = Vc2; dati$Dv2 = Dv2
dati$GTRv2 = GTRv2; dati$PBv2 = PBv2
dati$dWC2 = dWC2; dati$mWC2 = mWC2; dati$Dm2 = Dm2
dati$GTRm2 = GTRm2; dati$PBm2 = PBm2

# calcolo dei valori medi e della deviazione standard
mTC = mean(TC[cond]); mTC # temperatura media nel cilindro
mTB = mean(TB[cond]); mTB # temperatura media nel box
mTR = mean(TR[cond]); mTR # temperatura media nella camera termica
mHRC = mean(HRC[cond]); mHRC # HR media nel cilindro
mHRB = mean(HRB[cond]); mHRB # HR media nel box
mHRR = mean(HRR[cond]); mHRR # HR media nella camera termica

mGTRv = mean(GTRv, na.rm=T); mGTRv # media GTRv
mPBv = mean(PBv, na.rm=T); mPBv # media PBv
sdPBv = sd(PBv, na.rm=T); sdPBv # sd PBv
x = summary(PBv)[c(1, 4, 6)]; x

mGTRm = mean(GTRm, na.rm=T); mGTRm # media GTRm
mPBm = mean(PBm, na.rm=T); mPBm # media PBm
sdPBm = sd(PBm, na.rm=T); sdPBm # sd PBm
y = summary(PBm)[c(1, 4, 6)]; y

res = c("sigla"=sigla, "T1"=T1, "T2"=T2, "mTC"=mTC, "mTB"=mTB,
        "mTR"=mTR, "vT"=vT, "mHRC"=mHRC, "mHRB"=mHRB, "mHRR"=mHRR,
        "mGTRv"=mGTRv, x, "sdPBv"=sdPBv, "mGTRm"=mGTRm, y,
        "sdPBm"=sdPBm)

# salvataggio dei file con i risultati
write.table(t(res), file = "PBWV.csv", append=T,
            sep = ";", dec = ".", row.names = F, col.names = T)
write.table(dati, file = "nome_file", sep = ";",
            dec = ".", row.names = F, col.names = T)

```

Infine, si sono calcolate le temperature di rugiada dell'aria all'interno del box e del cilindro applicando il codice:

```
TdC = 4030.183/(4030.183/(TC+235) - log(HRC/100)) - 235 # cilindro
TdB = 4030.183/(4030.183/(TB+235) - log(HRB/100)) - 235 # box

# salvataggio del file con i risultati
write.table(cbind(dati, "TdC"=TdC, "TdB"=TdB), file = "nome_file",
            sep = ";", dec = ".", row.names = F, col.names = T)
```

5.4.5 Coefficiente di permeabilità all'ossigeno

Anche il calcolo del coefficiente di permeabilità all'ossigeno è stato strutturato nella stessa forma, preceduto però dalla fase di calibrazione. A tal fine si è fatto uso della funzione *R* `approxfun()` per interpolare tramite una spezzata l'andamento della tensione d'uscita dei sensori d'ossigeno in funzione della temperatura.

```
# Calibrazione 02
dati1 = read.csv("Calibr02.csv", header=T, fill=T,
                sep=";", dec=".")
BL = dati1$BL # box sinistro - film A, D
CL = dati1$CL # cilindro sinistro - film A, D
BR = dati1$BR # box destro - film B, C
CR = dati1$CR # cilindro destro - film B, C
TempC = dati1$TempC # temperatura camera termica

# box sinistro
bl = approxfun(TempC, BL, rule=2)
cond = (Film=="A" | Film=="D")
y = 02Bv[cond]; y0 = 0.87; xc = 20.9
ty = TBc[cond]; yc = bl(ty)
02Bc[cond] = (y-y0)/(yc-y0)*xc

# cilindro sinistro
cl = approxfun(TempC, CL, rule=2)
cond = (Film=="A" | Film=="D")
y = 02Cv[cond]; y0 = 0.72; xc = 20.9
ty = TCc[cond]; yc = cl(ty)
02Cc[cond] = (y-y0)/(yc-y0)*xc
```

```
# box destro
br = approxfun(TempC, BR, rule=2)
cond = (Film=="C" | Film=="B")
y = 02Bv[cond]; y0 = 0.70; xc = 20.9
ty = TBc[cond]; yc = br(ty)
02Bc[cond] = (y-y0)/(yc-y0)*xc

# cilindro destro
cr = approxfun(TempC, CR, rule=2)
cond = (Film=="C" | Film=="B")
y = 02Cv[cond]; y0 = 0.42; xc = 20.9
ty = TCc[cond]; yc = cr(ty)
02Cc[cond] = (y-y0)/(yc-y0)*xc

# salvataggio risultati
dati$02Bc = 02Bc; dati$02Cc = 02Cc
write.table(dati, file = "nome_file", sep = ";",
            dec = ".", row.names = F, col.names = T)
```

Il calcolo del coefficiente di permeabilità ha poi ricalcato le fasi viste per l'anidride carbonica, ovvero il trattamento preliminare dei dati e la successiva determinazione del coefficiente.

```
# scelta di prova, tempo inizio e tempo fine analisi
sigla = "D82"; T1 = 81.0; T2 = 87.5
cond = (Sigla==sigla) & (Ore <= T2) & (Ore >= T1)

# cilindro
x = Ore[cond]; y = 02Cc[cond]; summary(y)
DT1 = 0.0; DT2 = 0.0
cond1 = (Sigla==sigla) & (Ore <= T2+DT2) & (Ore >= T1-DT1)
x1 = Ore[cond1]; y1 = 02Cc[cond1]; summary(y1)
xyplot(y1 ~ x1, type=c("l", "g"),
        xlab="tempo, ore", ylab=expression(O[2]*", %"))
reg = loess(y1 ~ x1, span=0.75)
reg = lm(y1 ~ poly(x1, 1)); summary(reg)
yf1 = predict(reg, data.frame(x1=x1))
xyplot(y1 + yf1 ~ x1, type=c("l", "g"),
        xlab="tempo, ore", ylab=expression(O[2]*", %"))
n = length(x); n; n1 = length(x1); n1; m = DT1*60/2; m
02C[cond] = yf1[(m+1):(m+n)]; dati$02C = 02C

# box
x = Ore[cond]; y = 02Bc[cond]; summary(y)
DT1 = 0.0; DT2 = 0.0
```

```
cond1 = (Sigla==sigla) & (Ore <= T2+DT2) & (Ore >= T1-DT1)
x1 = Ore[cond1]; y1 = O2Bc[cond1]; summary(y1)
xyplot(y1 ~ x1, type=c("l", "g"),
        xlab="tempo, ore", ylab=expression(O[2]*", %"))
reg = loess(y1 ~ x1, span=1.0)
reg = lm(y1 ~ poly(x1, 1)); summary(reg)
yf1 = predict(reg, data.frame(x1=x1))
xyplot(y1 + yf1 ~ x1, type=c("l", "g"),
        xlab="tempo, ore", ylab=expression(O[2]*", %"))
n = length(x); n; n1 = length(x1); n1; m = DT1*60/2; m
O2B[cond] = yf1[(m+1):(m+n)]; dati$O2B = O2B

# Calcolo permeabilità
O2Cf = O2C[cond] # valori per il calcolo
O2Bf = O2B[cond] # valori per il calcolo

pc = 1013*O2Cf # pressione parziale O2 nel cilindro, Pa
pb = 1013*O2Bf # pressione parziale O2 nel box, Pa
Dp = pb - pc # differenza di pressione

x = Ore[cond]
xyplot(pc + pb + Dp ~ x, type=c("l", "g"),
        xlab="tempo, ore", ylab="pressione parziale, Pa",
        key = simpleKey(text=c("Cilindro", "Box", "Differenza"))))

Vc = O2Cf/100*CV # volume di O2 nel cilindro, cm^3
Dv = c(rep(NA, np), pn(Vc)-un(Vc)) # variazione di Vc, cm^3
GTRv = 1/S * Dv/Dt * 60 # GTR in volume, cm^3/(cm^2 h)
if (substr(sigla, start=1, stop=1)=="C") Dh = Dh2 else Dh = Dh1
# coeff. permeabilità riferito al volume, (cm^3 cm)/(cm^2 h Pa)
PBv = GTRv * Dh/Dp

# grafici
xyplot(Dv ~ x, type=c("l", "g"), xlab="tempo, ore",
        ylab=expression("variazione di volume, " * cm^3))
xyplot(GTRv ~ x, type=c("l", "g"), xlab="tempo, ore",
        ylab=expression(GTR[v]*", " * cm^3/cm^2*h))
xyplot(PBv ~ x, type=c("l", "g"), xlab="tempo, ore",
        ylab=expression("permeabilità, " * cm^3*cm/"Pa " * cm^2*h))

# memorizzazione dei risultati
pc3[cond] = pc; pb3[cond] = pb; Dp3[cond] = Dp
Vc3[cond] = Vc; Dv3[cond] = Dv; GTRv3[cond] = GTRv
PBv3[cond] = PBv
```

```
dati$pc3 = pc3; dati$pb3 = pb3; dati$Dp3 = Dp3
dati$Vc3 = Vc3; dati$Dv3 = Dv3; dati$GTRv3 = GTRv3
dati$PBv3 = PBv3

# calcolo dei valori medi e della deviazione standard
mTC = mean(TC[cond]); mTC # temperatura media nel cilindro
mTB = mean(TB[cond]); mTB # temperatura media nella box
mTR = mean(TR[cond]); mTR # temperatura media nella camera termica
mGTRv = mean(GTRv, na.rm=T); mGTRv # media TRv
mPBv = mean(PBv, na.rm=T); mPBv # media PBv
sdPBv = sd(PBv, na.rm=T); sdPBv # sd PBv
x = summary(PBv)[c(1, 4, 6)]; x

res = c("sigla"=sigla, "T1"=T1, "T2"=T2, "mTC"=mTC, "mTB"=mTB,
        "mTR"=mTR, "vT"=vT, "mGTRv"=mGTRv, x, "sdPBv"=sdPBv)

# salvataggio dei file con i risultati
write.table(t(res), file = "PB02.csv", append=T,
            sep = ";", dec = ".", row.names = F, col.names = T)
write.table(dati, file = "nome_file", sep = ";",
            dec = ".", row.names = F, col.names = T)
```

5.5 Coefficiente di permeabilità all'anidride carbonica

Con riferimento alle prove con temperatura crescente a gradini, si è prima visualizzato l'andamento del coefficiente di permeabilità nei tratti in cui la temperatura all'interno del cilindro era costante (Figura 5.2).

I diversi colori all'interno di ciascun *panel* si riferiscono alle due ripetizioni. Da un esame della figura emerge che il film plastico D è quello che ha fatto registrare la minima variabilità sia all'interno di ogni ripetizione, sia fra le ripetizioni. Al contrario, il film C è quello con la variabilità maggiore in entrambi i casi. Variabilità intermedia è quella presentata dai due film bio A e B.

La dipendenza della permeabilità dalla temperatura non appare eccessivamente marcata: i film A e D mostrano una leggera tendenza crescente, più evidente per le temperature superiori a 20 °C, mentre per

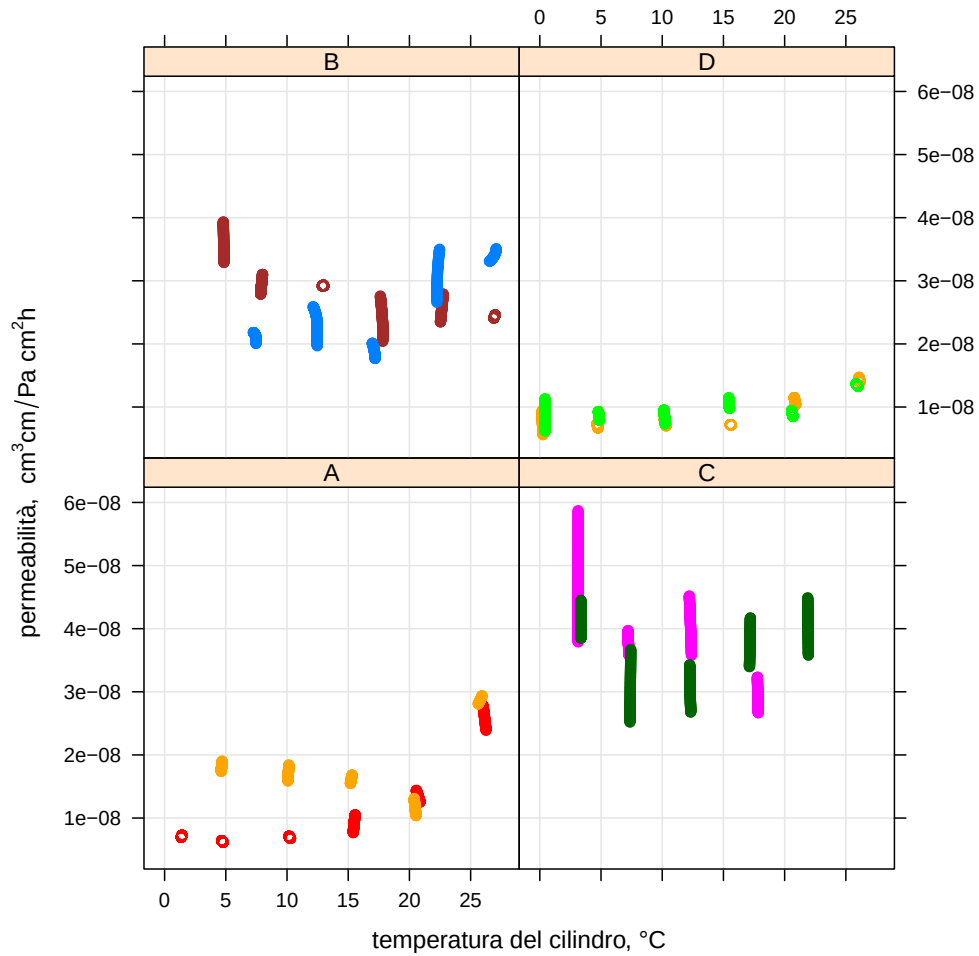


Figura 5.2: Prove con temperatura a gradini: coefficiente di permeabilità alla CO_2 nei tratti a temperatura costante.

gli altri due film si registra un minimo attorno ai 15°C , come meglio evidenziato dall'andamento dei valori medi all'interno di ogni ripetizione (Figura 5.3). La tendenza crescente della permeabilità al crescere della temperatura è comunque in accordo con quanto riportato in letteratura, confermando con ciò la validità del metodo di calcolo proposto.

Una sintesi dei principali dati statistici riferita a questa serie di esperimenti è riportata nella tabella 5.1, che conferma quanto visivamente dedotto dall'analisi dei grafici. Anche i valori medi sono in accordo con quanto riscontrato in letteratura per film analoghi, riconfermando ulteriormente la validità del metodologia qui applicata.

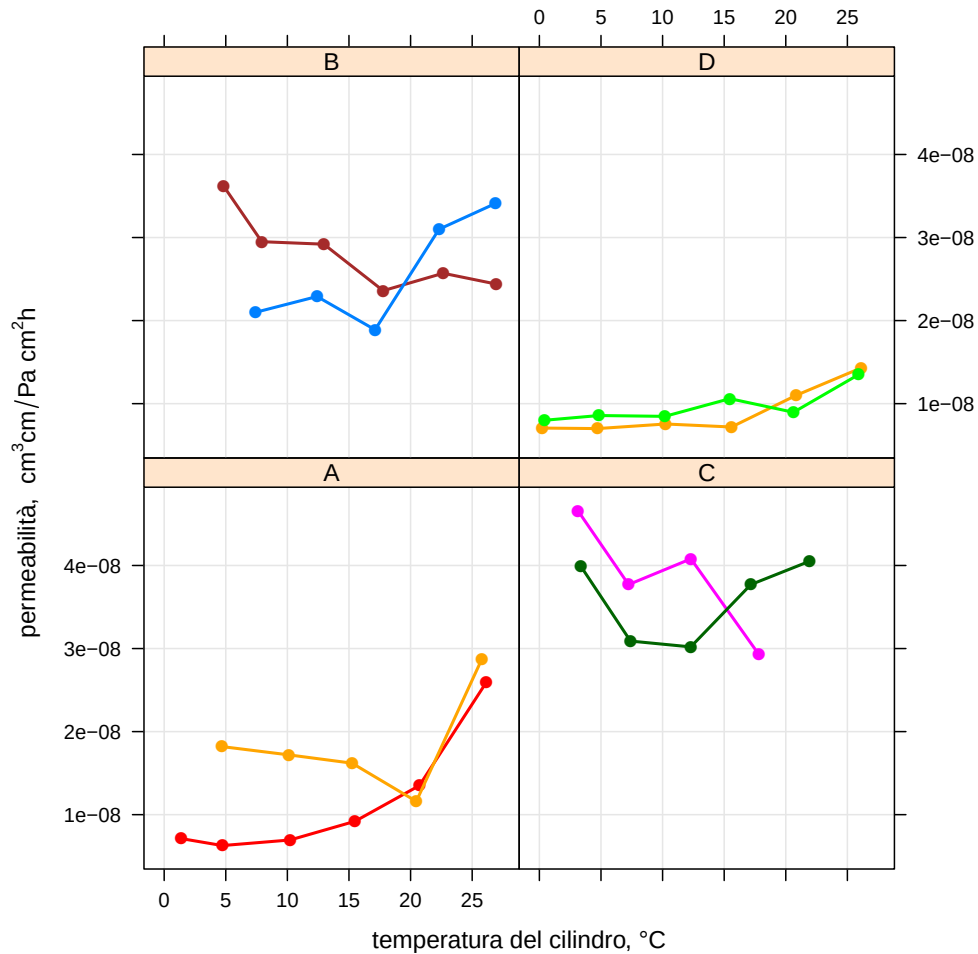


Figura 5.3: Prove con temperatura a gradini: valori medi del coefficiente di permeabilità alla CO_2 nei tratti a temperatura costante.

L'andamento dei valori del coefficiente di permeabilità nei tratti a temperatura crescente è riportato nella figura 5.4. Esse mostrano la dinamicità del processo, in particolare per i film B e C, caratterizzati da più ampie variazioni sia fra le repliche che all'interno della stessa replica.

I valori medi del coefficiente di permeabilità in corrispondenza della temperatura media di ogni tratto sono infine riportati nella figura 5.5.

Risultati simili sono stati ottenuti analizzando le prove con temperatura fluttuante (Figure 5.6 e 5.7). In particolare, durante la singola fase di crescita o decrescita, il coefficiente di permeabilità rimane relativamente costante, mentre tende a variare maggiormente sia tra un ciclo

Tabella 5.1: *Sintesi statistica dei dati di permeabilità alla CO_2 nei tratti a temperatura costante. ($10^8 \text{ cm}^3 \text{ cm}/(\text{Pa cm}^2 \text{ h})$)*

Film	minimo	media	massimo	deviazione standard
A	0.61	1.31	2.94	0.621
B	1.77	2.61	3.93	0.531
C	2.52	3.77	5.87	0.637
D	0.56	0.87	1.47	0.211

e l'altro nell'ambito di una stessa ripetizione (soprattutto per il film C), sia fra le diverse ripetizioni.

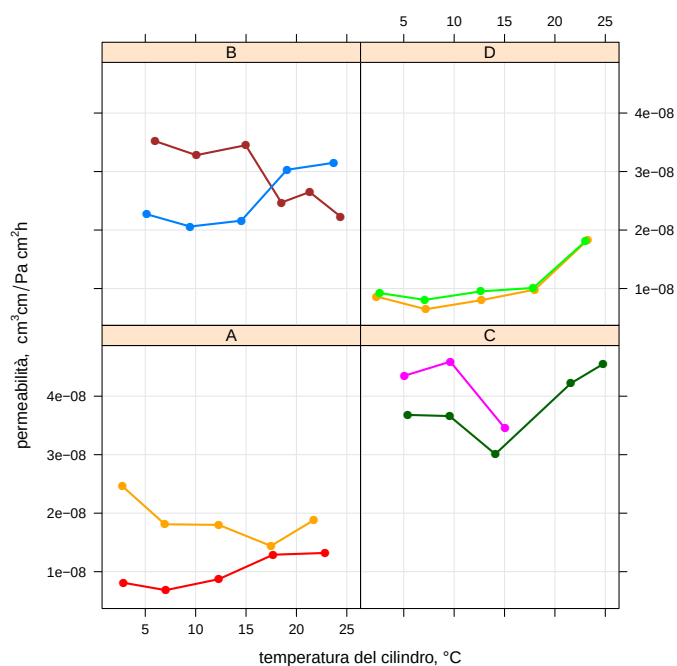


Figura 5.5: *Prove con temperatura a gradini: valori medi del coefficiente di permeabilità alla CO_2 nei tratti a temperatura crescente.*

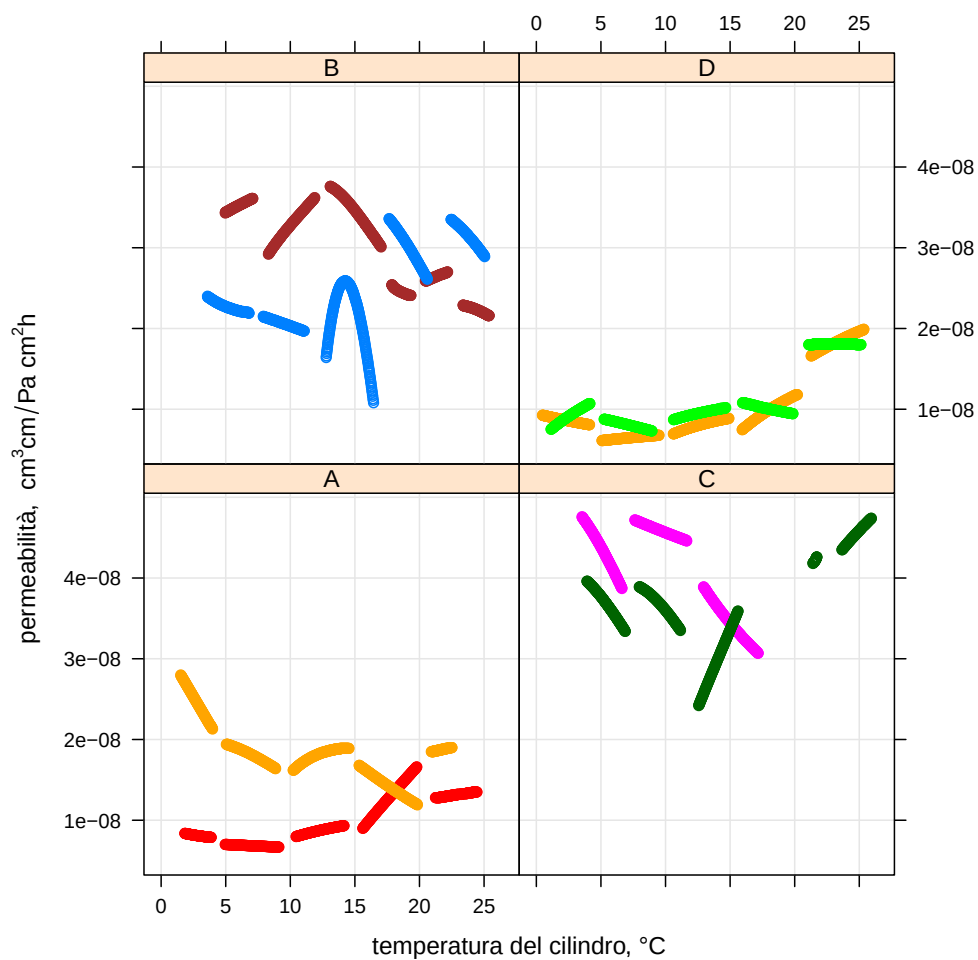


Figura 5.4: Prove con temperatura a gradini: coefficiente di permeabilità alla CO_2 nei tratti a temperatura crescente.

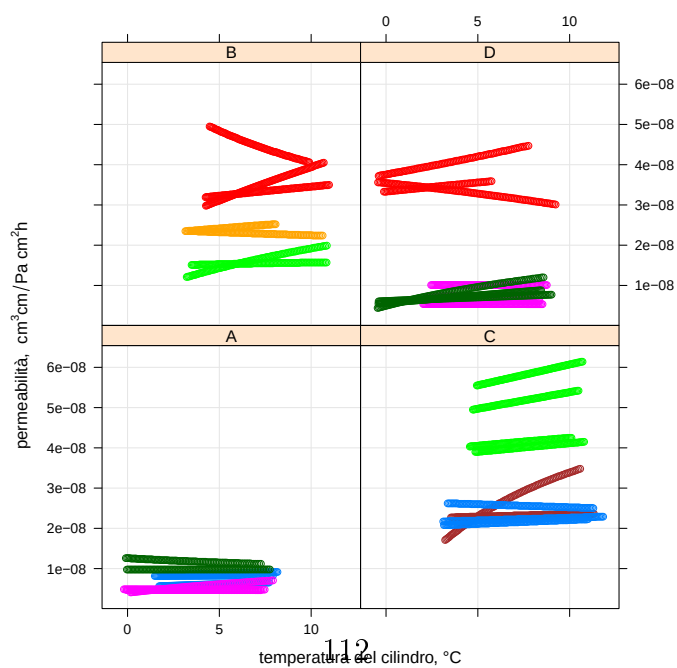


Figura 5.6: Prove con temperatura fluttuante: coefficiente di

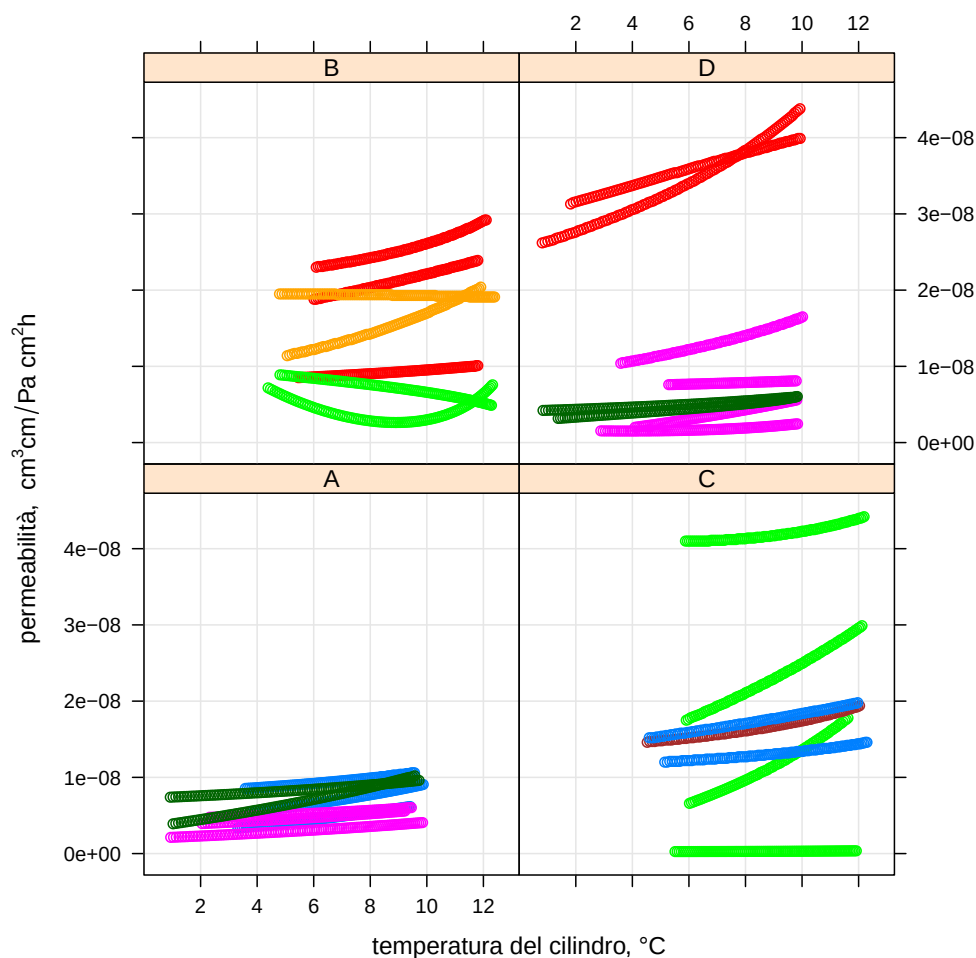


Figura 5.7: Prove con temperatura fluttuante: coefficiente di permeabilità alla CO_2 nei tratti a temperatura decrescente.

5.6 Coefficiente di permeabilità al vapore acqueo

La visualizzazione ed analisi dei risultati è stata condotta in maniera sostanzialmente analoga a quanto visto per l'anidride carbonica, eccetto per il fatto di esprimere i valori in termini di massa ($g\text{ cm}/(\text{Pa cm}^2\text{ h})$) piuttosto che di volume ($\text{cm}^3\text{ cm}/(\text{Pa cm}^2\text{ h})$), come usualmente riportato nella letteratura tecnica.

Durante le prove con temperatura crescente a gradini, i valori di permeabilità ottenuti nei tratti a temperatura costante sono riportati nella figura 5.8

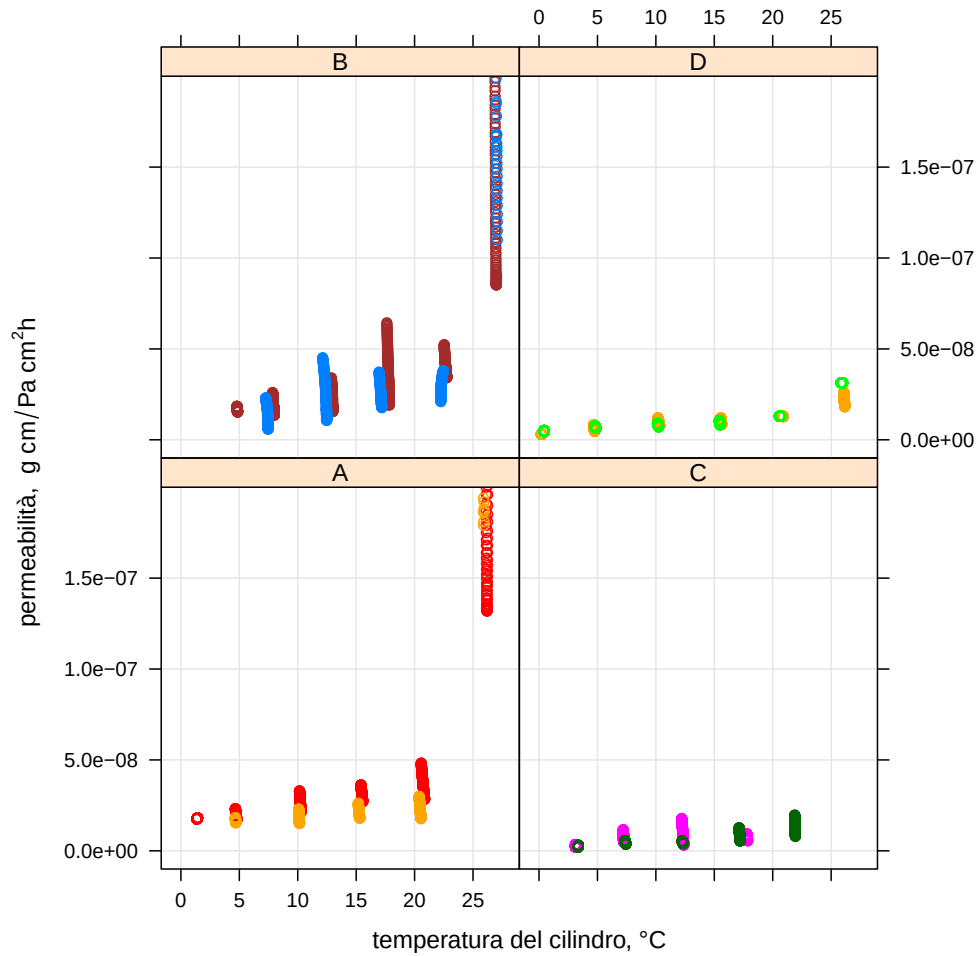


Figura 5.8: Prove con temperatura a gradini: coefficiente di permeabilità al WV nei tratti a temperatura costante.

Rispetto all'anidride carbonica, la dispersione dei valori è molto più contenuta sia nell'ambito di ciascuna ripetizione che fra una ripetizione e l'altra. Solo i due film bio (A e B) hanno presentato alla temperatura più elevata (intorno ai 25 °C) permeabilità nettamente maggiore di quella misurata alle temperature più basse, accompagnata da ampie oscillazioni.

In termini assoluti, i valori più bassi di permeabilità sono quelli presentati dai due film plastici (C e D), mentre valori leggermente più elevati sono quelli forniti dai due film bio.

Anche in questo caso, si nota per tutti e quattro i film una leggera

influenza della temperatura, nel senso che un aumento della temperatura tende ad incrementare il coefficiente di permeabilità, concordemente a quanto riportato dalla letteratura scientifica.

Una sintesi dei principali dati statistici riferita a questa serie di prove è riportata nella tabella 5.2.

Tabella 5.2: *Sintesi statistica dei dati di permeabilità al vapore acqueo nei tratti a temperatura costante. ($10^8 \text{ g cm}/(\text{Pa cm}^2 \text{ h})$)*

Film	minimo	media	massimo	deviazione standard
A	1.51	2.44	4.83	0.738
B	0.59	2.39	6.44	10.923
C	0.20	0.62	1.97	0.393
D	0.30	0.78	1.33	0.324

Il coefficiente di permeabilità nei tratti a temperatura crescente ha mostrato l'andamento riportato in figura 5.9.

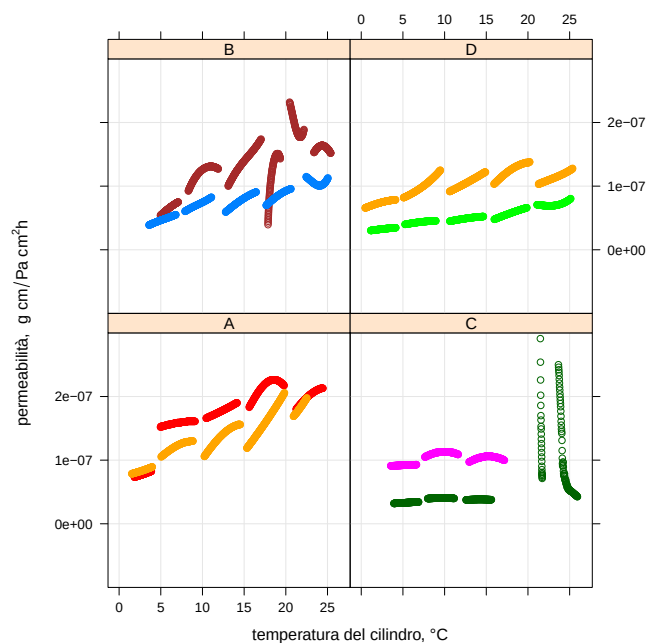


Figura 5.9: *Prove con temperatura a gradini: coefficiente di permeabilità al WV nei tratti a temperatura crescente.*

Da essa traspare in maniera più evidente l'effetto transitorio, che si concretizza in una maggiore variabilità dei valori fra le due ripetizioni. Inoltre, ad eccezione del film D, risulta più manifesto l'incremento dei valori di permeabilità prodotto dall'aumento della temperatura, sia tra un tratto e l'altro sia all'interno dello stesso tratto.

Tale comportamento si può osservare ancora con maggiore evidenza nelle prove a temperatura fluttuante (Figure 5.10 e 5.11).

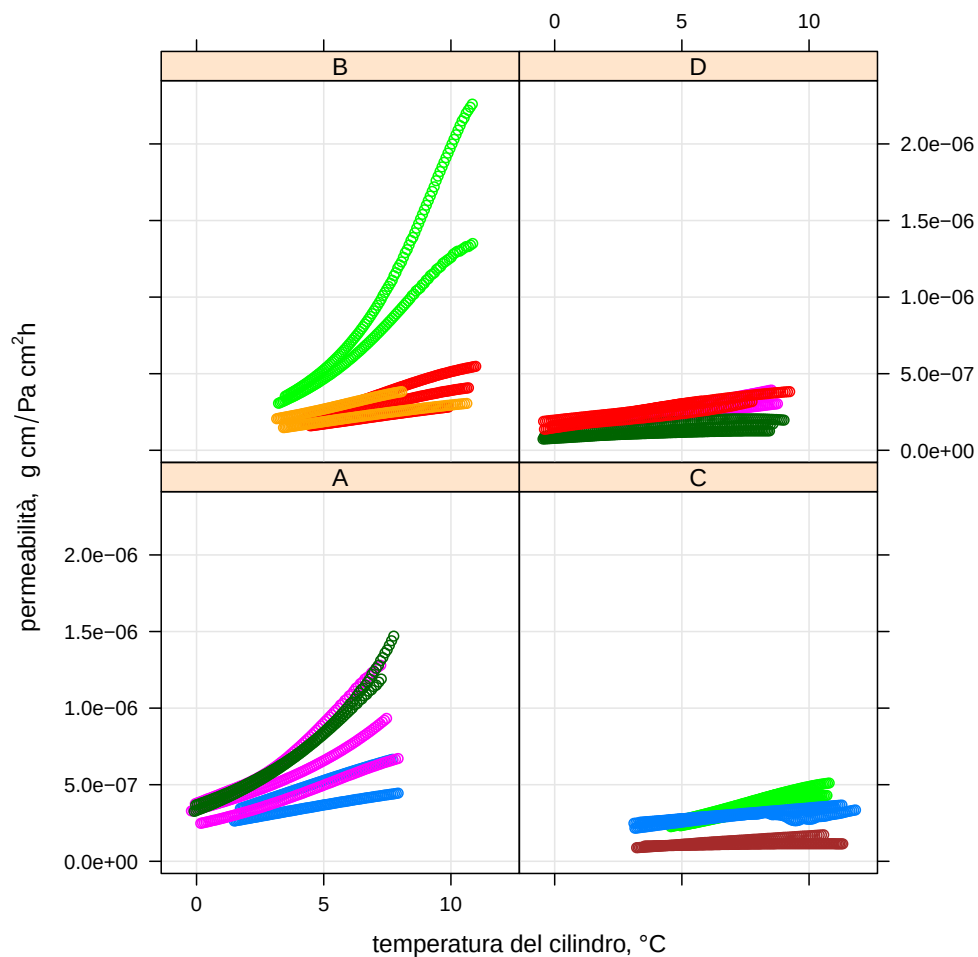


Figura 5.10: Prove con temperatura fluttuante: coefficiente di permeabilità al WV nei tratti a temperatura crescente.

Inoltre, dette prove hanno condotto alla determinazione di un coefficiente di permeabilità negativo nei tratti a temperatura decrescente:

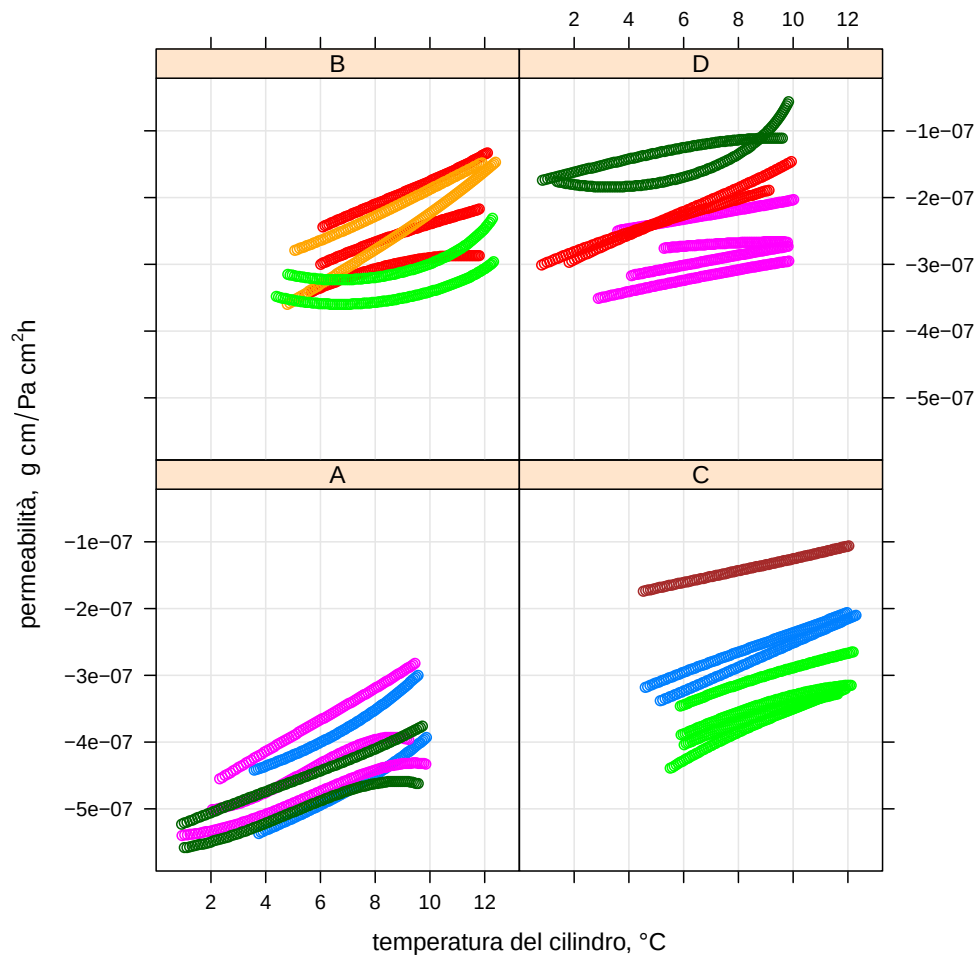


Figura 5.11: Prove con temperatura fluttuante: coefficiente di permeabilità al WV nei tratti a temperatura decrescente.

ciò è indice di un passaggio di vapore d'acqua dal cilindro verso il box, che potrebbe spiegarsi con la formazione di condensa sulla superficie del film.

È proprio per indagare su tale aspetto che si è calcolata la temperatura di rugiada dell'aria all'interno del box.

Ritenendo in prima approssimazione che la temperatura del film sia uguale a quella dell'aria all'interno del cilindro (verifiche sperimentali preliminari in tal senso hanno consentito di suffragare tale ipotesi), si può effettuare un confronto fra le due temperature e individuare le condizioni che favoriscono la formazione di condensa sulla superficie del film. I

risultati ottenuti sono riportati in figura 5.12.

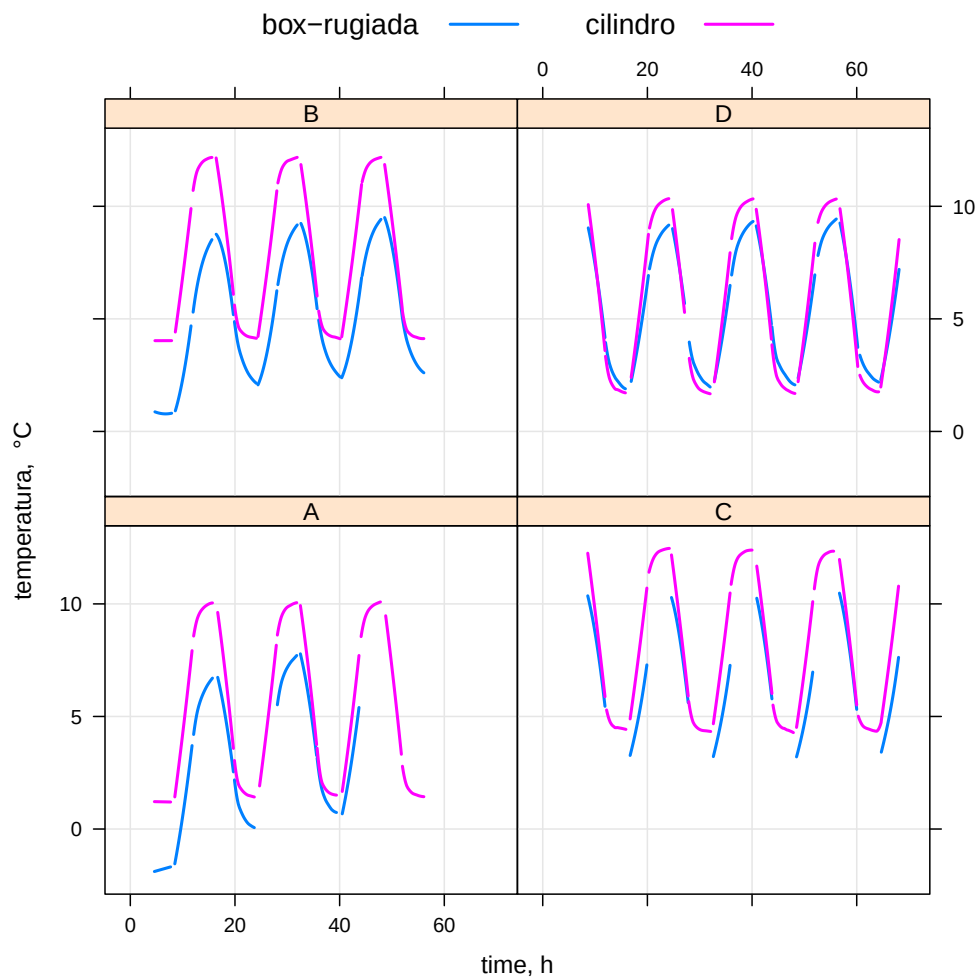


Figura 5.12: *Prove con temperatura fluttuante: temperatura all'interno del cilindro e temperatura di rugiada all'interno del box.*

Dal suo esame risulta che durante la fase discendente la temperatura del film è in alcuni tratti inferiore a quella di rugiada dell'aria all'interno del box e pertanto su di esso si forma condensa. Il fenomeno sembra essere più appariscente per i due film plastici, e pertanto può essere riconducibile alla loro permeabilità più bassa.

5.7 Coefficiente di permeabilità all'ossigeno

Operando come in precedenza, si è prima valutato l'andamento del coefficiente di permeabilità durante le prove con temperatura variabile a gradini e i risultati relativi ai tratti a temperatura costante sono riportati in figura 5.13. Essa evidenzia sempre un effetto della temperatura sul coefficiente di permeabilità, determinandone un incremento al suo aumento. Inoltre sono visibili in alcuni tratti ampie variazioni, imputabili per lo più a un maggiore scattering dei sensori di ossigeno, che ha reso più difficoltosa e meno accurata la fase di pretrattamento dei segnali.

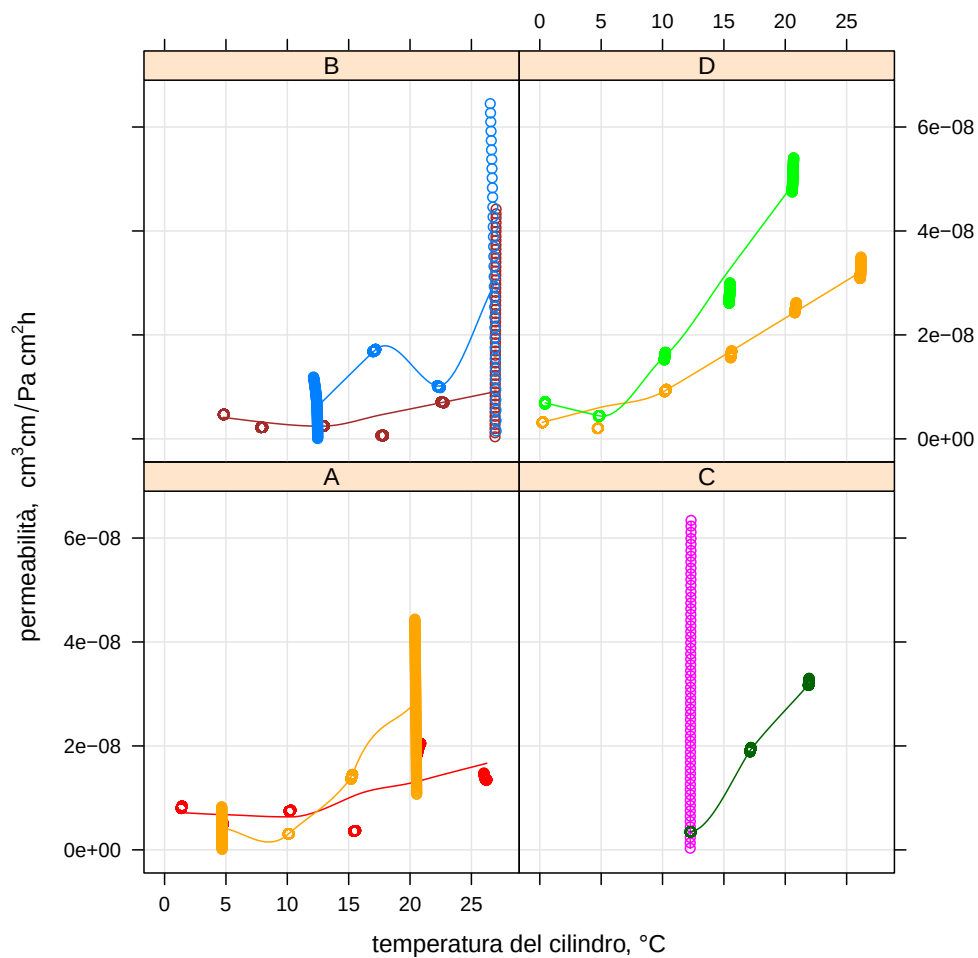


Figura 5.13: Prove con temperatura a gradini: coefficiente di permeabilità all'ossigeno nei tratti a temperatura costante.

I valori medi, la deviazione standard e gli intervalli di variazione sono riportati in tabella 5.3, anch'essi in linea con quanto riscontrato in letteratura per film simili.

Tabella 5.3: *Sintesi statistica dei dati di permeabilità all'ossigeno nei tratti a temperatura costante. ($10^8 \text{ cm}^3 \text{ cm}/(\text{Pa cm}^2 \text{ h})$)*

Film	minimo	media	massimo	deviazione standard
A	0.00	1.11	4.44	0.870
B	0.00	0.70	6.45	0.845
C	0.00	1.86	6.34	1.355
D	0.20	1.54	5.41	1.336

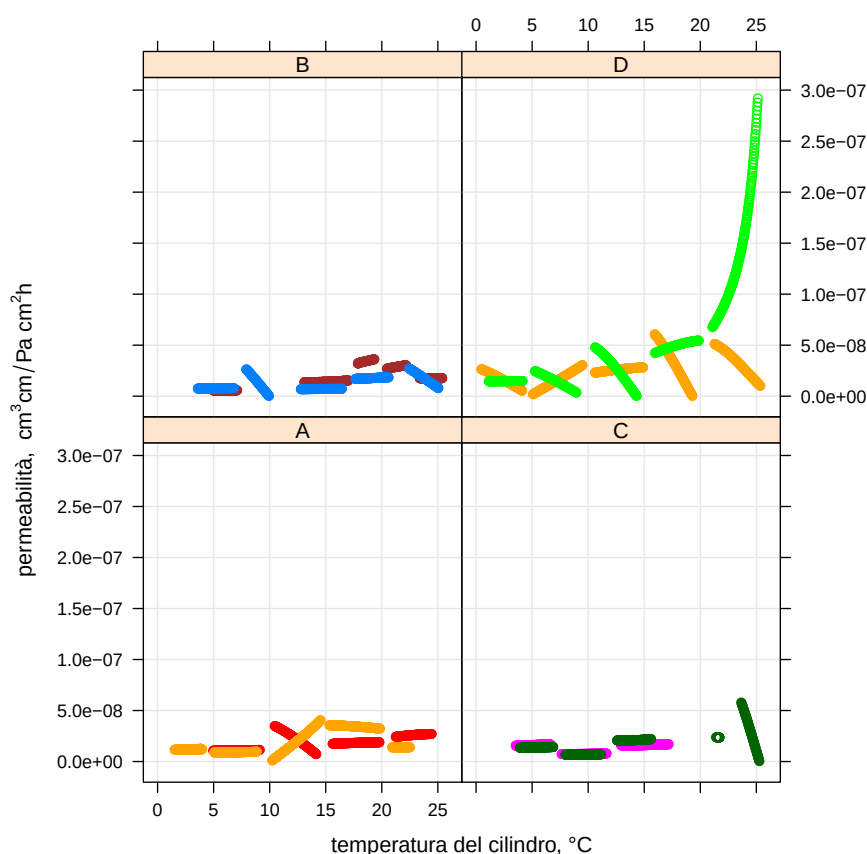


Figura 5.14: *Prove con temperatura a gradini: coefficiente di permeabilità all'ossigeno nei tratti a temperatura crescente.*

Gli andamenti transitori durante i tratti a temperatura crescente sono riportati in figura 5.14. Da essa emerge un comportamento abbastanza simile per tutti i film tranne che per il D, caratterizzato da variazioni più ampie, specie alle temperature più elevate.

Le figure 5.15 e 5.16 riportano infine gli andamenti ottenuti con le prove a temperatura fluttuante.

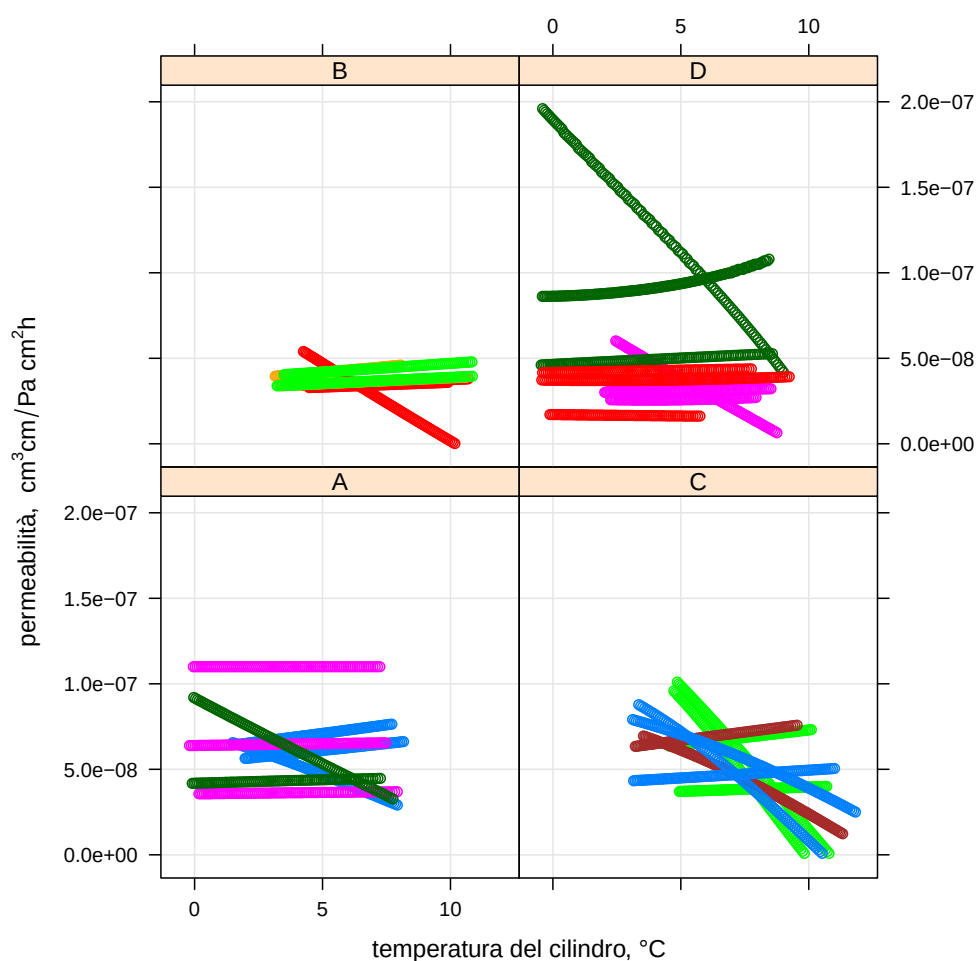


Figura 5.15: Prove con temperatura fluttuante: coefficiente di permeabilità all'ossigeno nei tratti a temperatura crescente.

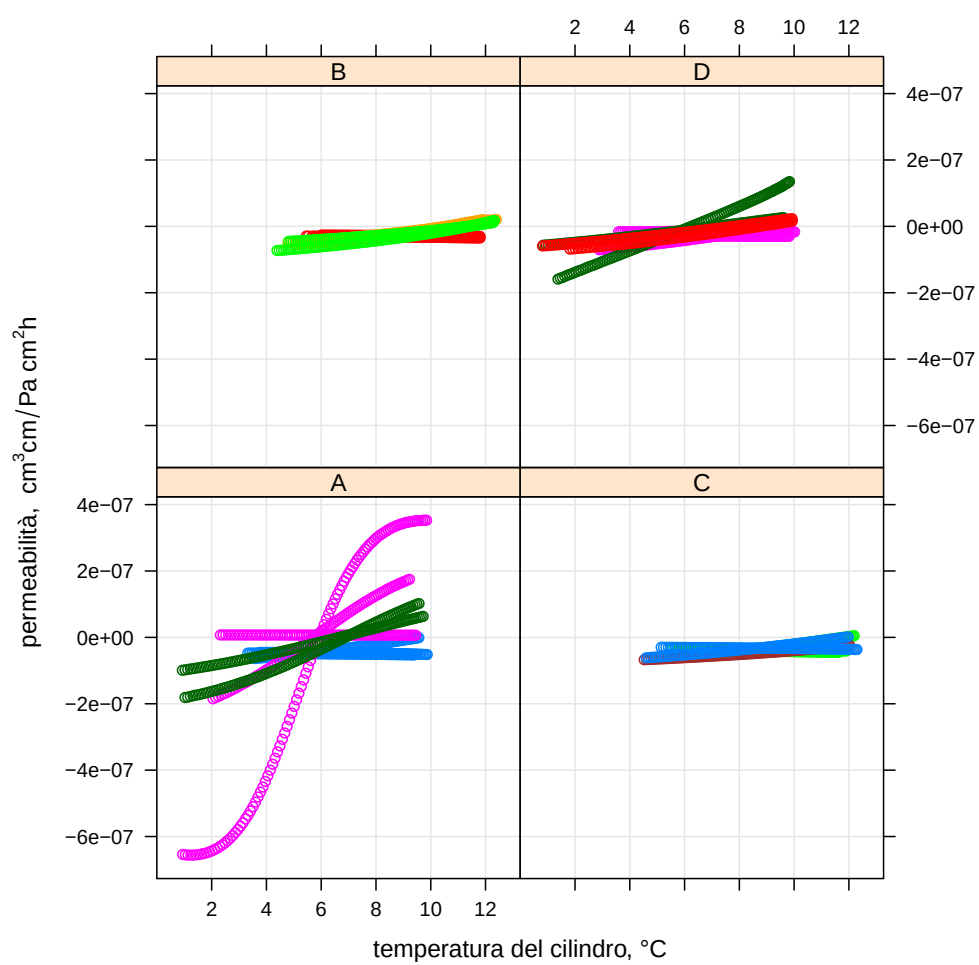


Figura 5.16: Prove con temperatura fluttuante: coefficiente di permeabilità all'ossigeno nei tratti a temperatura decrescente.

Conclusioni e Prospettive

La metodologia sperimentata e impiegata nel presente lavoro di tesi ha permesso di valutare un nuovo metodo per la determinazione e il calcolo di alcuni dei parametri caratteristici di film commerciali, plastici e bio, utilizzati per il *packaging* alimentare, tipicamente per il confezionamento di frutta fresca. Tra i parametri che è stato possibile valutare in questa prima fase del lavoro si annoverano la *Gas Transmission Rate*, la *permeanza* e il *coefficiente di permeabilità* per l'anidride carbonica, l'ossigeno e il vapore d'acqua, ovvero i tre gas che maggiormente incidono sulla *shelf-life* degli alimenti conservati.

Questa nuova metodologia di calcolo, alternativa a quelle classiche riscontrate in letteratura, per lo più basate sull'impiego di costose attrezzature tipo gas cromatografi, si è dimostrata, da un punto di vista organizzativo e logistico, molto semplice ed economica. Infatti, la strumentazione impiegata può essere facilmente riproposta in un qualsiasi altro laboratorio con costi abbastanza contenuti, in quanto incentrata solo su sensori per la misura in continuo della concentrazione di ossigeno, anidride carbonica, umidità relativa e temperatura e su uno o più *data logger* per la memorizzazione dei valori misurati.

La determinazione analitica del coefficiente di permeabilità e delle altre grandezza di interesse è stata poi condotta elaborando opportunamente i dati memorizzati sulla scorta della legge di stato dei gas perfetti e delle leggi della psicrometria dell'aria umida, applicando le procedure di calcolo riportate nel capitolo dei risultati.

Le maggiori difficoltà si sono riscontrate innanzitutto nella gestione dei dati memorizzati (10 sensori e oltre 42 000 misure per ogni sensore), su cui effettuare le usuali operazioni di pre-trattamento dei segnali digitali, fra cui operazioni di “pulizia” manuale per correggere i fenomeni di *scattering* talvolta presentati da alcuni sensori, operazioni di calibrazione talvolta complesse (i dati forniti dai sensori di ossigeno erano per esempio espressi in millivolt e la caratteristica dei sensori era influenzata dalla temperatura), e operazioni di *fitting* locali (lineari, quadratici, cubici o *local regression*) per compensare gli errori dovuti alla risoluzione sia dei sensori, sia dei *data logger*.

Tutte queste operazioni sono formalmente eseguibili anche su un normale foglio elettronico tipo *Microsoft Excel*, e con cui effettivamente si era iniziato a lavorare. Tuttavia, dovendo necessariamente avere il supporto grafico per valutare anche visivamente le elaborazioni via via condotte (ad esempio per valutare l’adattamento dei dati interpolati rispetto a quelli misurati), e dovendo eseguire le analisi su intervalli di tempo scelti caso per caso in funzione delle condizioni esterne di prova, si è abbandonato l’uso di Excel per queste operazioni a favore dell’ambiente *open source R*. Il codice di calcolo messo a punto, riportato come parte integrante dei risultati, ha permesso un’analisi interattiva dei dati che abbinasse elaborazioni numeriche e rappresentazioni grafiche, con possibilità di interventi correttivi in “tempo reale”. Con Excel si è invece affrontata tutta la parte di preparazione strutturale dei dati in un unico `data.frame` organizzato in righe (misure) e colonne (variabili).

Le prove sperimentali poste in atto, simulanti due condizioni di conservazione (temperatura crescente a gradini e temperatura fluttuante) hanno permesso di testare la validità del metodo proposto, nel senso che hanno condotto alla determinazione di coefficienti di permeabilità all’anidride carbonica, all’ossigeno e al vapore acqueo comparabili con quelli riscontrati in letteratura per film simili a quelli utilizzati (film per la

conservazione di frutta fresca). Inoltre, i risultati hanno confermato pure gli aspetti teorici del modello diffusionale circa la tendenza crescente della permeabilità al crescere della temperatura. Le ripetizioni eseguite hanno anche permesso di valutare la variabilità dei valori ottenuti tra una prova e l'altra e, all'interno di una stessa prova, tra un intervallo di tempo e l'altro. Infine, sempre sulla base delle leggi della psicrometria, le prove hanno permesso di evidenziare che le fluttuazioni di temperatura possono portare alla formazione di condensa sulla superficie dei film, con possibile deterioramento dell'alimento e quindi riduzione della sua *shelf-life*.

Il lavoro svolto è da considerarsi solamente un primo approccio, certamente suscettibile di ulteriori sviluppi futuri. Esso ha sostanzialmente dimostrato la validità della metodologia proposta, che può essere perfezionata in modo da pervenire a determinazioni più precise ed accurate. A tal fine:

- Si potrebbero utilizzare sensori di ossigeno e anidride carbonica caratterizzati da un range di misura più ampio, così da permettere l'esecuzione di prove di durata maggiore (uno dei problemi riscontrati è stato proprio la saturazione di un sensore di CO_2 , per cui occorreva periodicamente intervenire manualmente sul sistema di prova, arieggiando la camera di misura). Tale intervento ha poi comportato la non utilizzabilità del corrispondente tratto di segnale, con aggravio delle difficoltà di elaborazione.
- Si potrebbero utilizzare *data logger* con una risoluzione più elevata, così da agevolare o addirittura da rendere superflue le operazioni di pre-trattamento dei segnali (interpolazioni e *local fitting*).
- Si potrebbero aggiungere anche dei sensori di pressione. Tutte le elaborazioni sono state condotte supponendo che la pressione ai due lati del film fosse costante e pari a quella di una atmosfera. In realtà

sono da prevedere variazioni della pressione sia per cambiamenti nelle condizioni barometriche ambientali sia perché indotte dalle variazioni di temperatura. Una misura diretta della pressione totale potrebbe dunque migliorare la precisione dei risultati.

- Per migliorare ulteriormente l'accuratezza dei risultati, si potrebbero eseguire i calcoli tenendo in considerazione il comportamento reale dei gas, e quindi utilizzando, piuttosto che la legge dei gas perfetti, altre equazioni di stato, come ad esempio la legge di Van der Waals.
- Ancora, si potrebbe approfondire l'analisi dei dati, provando a modellizzare anche le fasi di assorbimento e desorbimento del gas o vapore, così da valutare le caratteristiche dei film anche durante i transitori.
- Infine, per approfondire le problematiche legate alla formazione di condensa, si potrebbe studiare l'influenza esercitata sul coefficiente di permeabilità da diversi assorbitori di umidità da includere all'interno delle confezioni.

Bibliografia

1. Allan-Wojtas P., Moyls C.F., Moreau D.L., 2008, *Structure and gas transmission characteristics of microperforations in plastic films*, Packaging Technology and Science, no. 21, 217–229.
2. Almenar E., Del Valle V., Catala R., Gavara R., 2007, *Active package for wild strawberry fruit (Fragaria Vesca L.)*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, no. 55(6), 2240–2245.
3. Almenar E., Samsudin H., Auras R., Harte B., Rubino M., 2008, *Postharvest shelf-life extension of blueberries using a biodegradable package*, Food Chemistry, no. 110, 120–127.
4. Almenar E., Catala R., Hernandez-Munoz P., Gavara R., 2009, *Optimization of an active package for wild strawberries based on the release of 2-nonanone*, LWT-Food Science and Technology, no. 42, 587–593.
5. An J., Zhang M., Zhan Z., 2007, *Effect of packaging film on the quality of “chaoyang” honey peach fruit in modified atmosphere packages*, Packaging Technology and Science, no. 20, 71–76.
6. Avella M., Bruno G., Errico M.E., Gentile G., Piciocchi N., Sorrentino A., Volpe M.G., 2007, *Innovative packaging for minimally processed fruits*, Packaging Technology and Science, no. 20, 325–335.

7. Avena-Bustillos R.J., Cisneros-Zevallos L.A., Krochta J.M., Saltveit M.E. Jr., 1994, *Application of casein-lipid edible film emulsions to reduce white blush on minimally processed carrots*, Postharvest Biology and Technology, no. 4, 319–329.
8. Bertuzzi M.A., Castro Vidaurre E.F., Armada M., Gottifredi J.C., 2007, *Water vapor permeability of edible starch based films*, Journal Food Engineering, no. 80, 972–978.
9. Bucchetti V., 1990, *Packaging*, in Storia del disegno industriale III, Milano, Electa.
10. Buonocore G.G., Conti A., Corbo M.R., Sinigaglia M., Del Nobile M.A., 2005, *Mono- and multilayer active films containing lysozyme as antimicrobial agent*, Innovate Food Science & Emerging Technologies, no. 6, 459–464.
11. Campaniello D., Bevilacqua A., Sinigaglia M., Corbo M.R., 2008, *Chitosan: antimicrobial activity and potential applications for preserving minimally processed strawberries*, Food Microbiology, no. 25, 992–1000.
12. Cappelli P., Vannucchi V., 2000, *Chimica degli alimenti, Conservazione e trasformazione*, Zanichelli.
13. Chirife J., Resnik S.L., 1984, *Unsaturated solutions of sodium chloride as reference sources of water activity at various temperatures*, Journal of Food Science, Vol. 49, 1486–1448.
14. Conte A., Scrocco C., Brescia I., Del Nobile M.A., 2009, *Packaging strategies to prolong the shelf-life of minimally processed lampascioni (Muscari Comosum)*, Journal of Food Engineering, no. 90, 199–206.

15. Cooksey K., 2005, *Effectiveness of antimicrobial food packaging materials*, Food Additives and Contaminants, no. 22(10), 980–987.
16. De Jong A.R., Boumans H., Slaghek T., Van Veen J., Rijk R., Van Zandvoort M., 2005, *Active and intelligent packaging for food: it is the future?*, Food Additives and Contaminants, no. 22 (10), 975–979.
17. Del Nobile M.A., Fava P., Piergiovanni L., 2002, *Water transport properties of cellophane flexible films intended for food packaging applications*, Journal Of Food Engineering, no. 53, 295–300.
18. Del Nobile M.A., Licciardello F., Scrocco C., Muratore G., Zappa M., 2007, *Design of plastic packager for minimally processed fruits*, Journal Of Food Engineering, no. 79, 217–224.
19. Del Nobile M.A., Sinigaglia M., Conte A., Speranza B., Scrocco C., Brescia I., Bevilaqua A., Laverse J., La Notte E., Antonacci D., 2008, *Influence of postharvest treatments and film permeability on quality decay kinetics of minimally processed grapes*, Postharvest Biology and Technology, no. 47, 389–396.
20. Del Nobile M.A., Conte A., Cannarsi M., Sinigaglia M., 2008, *Use of biodegradable films for prolonging the shelf-life of minimally processed lettuce*, Journal of Food Engineering, no. 85, 317–325.
21. Del Nobile M.A., Conte A., Scrocco C., Laverse J., Brescia I., Conversa G., Elia A., 2009, *New packaging strategies to preserve fresh-cut artichoke quality during refrigerated storage*, Innovative Food Science and Emerging Technologies, no. 10, 128–133.
22. Del Nobile M.A., Conte A., Scrocco C., Brescia I., Speranza B., Sinigaglia M., Perniola R., Antonacci D., 2009, *A study on quality loss of minimally processed grapes as effected by film packaging*, Postharvest Biology and Tecnology, no. 51, 21–26.

23. Devlieghere F., Vermeiren L., Debevere J., 2004, *New preservation technologies: possibilities and limitations*, International Dairy Journal, no. 14, 273–285.
24. Ferraresi M., 2003, *Il packaging. Oggetto e comunicazione*, Franco Angeli.
25. Fimbeau S., Grelier S., Copinet A., Coma V., 2006, *Biodegradable films made from chitosan and poly (lactic acid) with antifungal properties against mycotoxinogen strains*, Carbohydrate Polymers, no. 65, 185–193.
26. Fonseca S.C., Oliveira F.A.R., Brecht J.K., 2002, *Modelling respiration rate of fresh fruits and vegetables for atmosphere packages: a review*, Journal Food Engineering, no. 52, 99–119.
27. Forgione N., Di Marco P., *Appunti ed Esercizi di Fisica Tecnica e Macchine Termiche, Cap. 10. Elementi di psicrometria, condizionamento dell'aria e benessere ambientale, Versione 01.03–12.04.02*, Università di Pisa.
28. Galdi M.R., Nicolais V., Di Maio L., Incarnato L., 2008, *Production of active pet films: evaluation of scavenging activity*, Packaging Technology and Science, no. 21, 257–268.
29. Galotto M.J., Ulloa P.A., Hernandez D., Fernández-Martin F., Gavara R., Guarda A., 2008, *Mechanical and thermal behaviour of flexible food packaging polymeric films materials under high pressure/temperature treatments*, Packaging Technology and Science, no. 21, 297–308.
30. Ghanbarzadeh B., Oromiehie A.R., Musavi M., Falcone P.M., Djomeh Z., Razmi Rad E., 2007, *Study of mechanical properties, oxigen permeability and AFM topography of zein films plasticized by polyols*, Packaging Technology and Science, no. 20, 155–163.

31. Gonzàlez-Buesa J., Ferrer-Mairal A., Oria R., Salvador M.L., 2009, *A mathematical model for packaging with microperforated films of fresh-cut fruits and vegetables*, Journal of Food Engineering, no. 95, 158–165.
32. Gottschalk K., Linke M., Mészáros Cs., Farkas I., 2007, *Modeling condensation and evaporation on fruit surface*, Drying Technology, no. 25, 1237–1242.
33. Guiga W., Galland S., Peyrol E., Degraeve P., Carnet-Pantiez A., Sebti I., 2009, *Antimicrobial plastic film: phisico-chemical characterization and nisin desorption modeling*, Innovate Food Science and Emerging Techonogies, no. 10, 203–207.
34. Iqbal T., Rodrigues F.A.S., Mahajan P.V., Kerry J.P., 2009, *Mathematical modeling of the influence of temperature and gas composition on the respiration rate of shredded carrots*, Journal of Food Engineering, no. 91, 325–332.
35. Koide S., Shi J., 2007, *Microbial and quality evaluation of green peppers stored in biodegradable film packaging*, Food Control, no. 18, 1121–1125.
36. Lee D.S., Yam K.L., Piergiovanni L., 2008, *Food packaging science and technology*, CRC Press.
37. Li H., Li F., Wang L., Sheng J., Xin Z., Zhao L., Xiao H., Zheng Y., Hu Q., 2009, *Effect of nano-packing on preservation quality of chinese jujube (Ziziphus Jujuba mill. var. inermis (bunge) rehd)*, Food Chemistry, no. 114, 547–552.
38. Mauer L.J., Smith D.E., Labuza T.P., 2000, *Water vapor permeability, mechanical, and structural properties of edible β -casein films*, International Dairy Journal, no. 10, 353–358.

39. Mrkic S., Galic K., Ivankovic M., 2007, *Effect of temperature and mechanical stress on barrier properties of polymeric films used for food packaging*, Journal of Plastic Film and Sheeting, Vol. 23, 239–256.
40. Mujica-Paz H., Gontard N., 1997, *Oxygen and carbon dioxide permeability of wheat gluten film: effect of relative humidity and temperature*, Journal Agric. Food Chemistry, no. 45, 4101–4105.
41. Muratore G., Del Nobile M.A., Buonocore G.G., Lanza C.M., Nicolosi Asmundo C., 2005, *The influence of using biodegradable packaging films on the quality decay kinetic of plum tomato (pomodorino datterino)*, Journal of Food Engineering, no. 67, 393–399.
42. Olarte C., Sanz S., Echàvarri J.F., Ayala F., 2009, *Effect of plastic permeability and exposure to light during storage on the quality of minimally processed broccoli and cauliflower*, LWT-Food Science and Technology, no. 42, 402–411.
43. Peleg K., 1985, *Biomechanics of fruits and vegetables*, Journal Biomechanics, no. 11 Vol. 18, 843–862.
44. Pesis E., Aharoni D., Aharon Z., Ben-Arie R., Aharoni N., Fuchs Y., 2000, *Modified atmosphere and modified humidity packaging alleviates chilling injury symptoms in mango fruit*, Postharvest Biology and Technology, no. 19, 93–101.
45. Petersen K., Vaeggemose Nielsen P., Bertelsen G., Lawther M., Olsen M.B., Nilsson N.H., Mortensen G., 1999, *Potential of bio-based materials for food packaging*, Trends in Food Science and technology, no. 10, 52–68.
46. Petracek P.D., Joles D.W., Shirazi A., Cameron A.C., 2002, *Modified atmosphere packaging of sweet cherry (Prunus Avium L., cv “SAMS”)*, Postharvest Biology and Technology, no. 24, 259–270.

47. Piergiovanni L., Limbo S., 2010, *Food packaging, materiali tecnologie e qualità degli alimenti*, Springer Editore.
48. Porat R., Weiss B., Cohen L., Daus A., Aharoni N., 2004, *Reduction of postharvest rind disorders in citrus fruit by modified atmosphere packaging*, Postharvest Biology and Technology, no. 33, 35–43.
49. R Development Core Team, (2009), *R: A Language and Environment for Statistical Computing*, R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, ISBN 3-900051-07-0, url = <http://www.R-project.org>.
50. Regione Emilia Romagna, Assessorato Agricoltura, (2005), *La fase post-raccolta dei prodotti ortofrutticoli* supplemento ad Agricoltura n. 7/8, luglio–agosto 2005.
51. Ricci V., (2004), *R: un ambiente opensource per l'analisi statistica dei dati*, versione 0.9, 30 novembre 2004.
52. Robertson G.L., 2009, *Imballaggio e confezionamento dei prodotti alimentari*, Il Sole 24 Ore, Edagricole.
53. Rocculi P., Romani S., Venir E., Dalla Rosa M., Mastroccola D., 2003, *Aspetti tecnologici di prodotti a base di frutta trasformata “al minimo” (IV gamma)*, Frutticoltura, no. 3, 23–31.
54. Rodov V., Copel A., Aharoni N., Aharoni Y., Wiseblum A., Horev B., Vinokur Y., 2000, *Nested modified-atmosphere packages maintain quality of trimmed sweet corn during cold storage and shelf-life period*, Postharvest Biology and Technology, no. 18, 259–266.
55. Rotstein E., Singh R.P., Valentas K.J., 1997, *Handbook of food engineering practice*.
56. Sadeghi H., Akbarpour V., 2009, *Liquid acrylic and polyamide plastic covering affect quality and storability of pomegranate (cv.*

- Malas-e-Saveh*), Journal of Food, Agriculture & Environment, Vol. 7 (3&4), 405–407.
57. Sandhya, 2009, *Modified atmosphere packaging of fresh produce: current status and future needs*, LWT-Food Science and Technology, 1–12.
58. Saxena A., Singh Bawa A., Srinivas Raju P., 2008, *Use of modified atmosphere packaging to extend shelf-life on minimally processed jackfruit (*artocarpus heterophyllus l.*) bulbs*, Journal of Food Engineering, no. 87, 455–466.
59. Singh R.P., Heldman D.R., 1993, *Introduction to food engineering*, Second Edition, Food Science and Technology International Series.
60. Siracusa V., Rocculi P., Romani S., Dalla Rosa M., 2008, *Biodegradable polymers for food packaging: a review*, Trends in Food Science & Technology, no. 19, 634–643.
61. Soliva-Fortuny R.C., Martín-Belloso O., 2003, *New advances in extending the shelf-life of fresh-cut fruits: a review*, Food Science and Technology, no. 14, 341–353.
62. Soroka W., *Packaging technology, fondamenti di tecnologia dell'imballaggio*, Istituto Italiano Imballaggio.
63. Sorrentino A., Gorrasi G., Vittoria V., 2007, *Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications*, Trends in Food Science and Technology, no. 28, 84–95.
64. Strand C.F., Hauggard V.K., Poll L., Becker E.M., 2003, *Light-induced quality changes in plain yoghurt packed in polylactate and polystyrene*, Eur. Food Res. Technol., no. 217, 61–69.

65. Tharanathan R.N., 2003, *Biodegradable films and composite coatings: past, present and future*, Trends in Food Science & Technology, no. 14, 71–78.
66. Vargas M., Albors A., Chiralt A., Gonzalez-Martinez C., 2006, *Quality of cold-storage strawberries as effected by chitosan-oleic acid edible coatings*, Postharvest Biology and Technology, no. 41, 164–171.
67. Vigneault C., Thompson J., Wu S., 2009, *Designing container for handling fresh horticultural produce*, Postharvest Technologies for Horticultural Crops, Vol. 2, 25–47.
68. Woolley J.T., 1967, *Relative permeabilities of plastic films to water and carbon dioxide*, Plant Physiol., no. 42, 641–643.
69. Zhang M., Xiao G., Salokhe V.M., 2006, *Preservation of strawberries by modified atmosphere packages with other treatments*, Packaging Technology and Science, no. 19, 183–191.

Siti internet

1. <http://chimicando4.files.wordpress.com/>
2. www.european-bioplastics.org
3. www.tecnoali.it
4. http://it.wikipedia.org/wiki/Materie_plastiche
5. <http://www.matrec.it/Materials/>
6. <http://www.labthink.cn/service/show974.html>
7. <http://www.pslc.ws/italian/index.htm>
8. <http://www.technica.net/NF/NF3/biodegradabili.htm>
9. <http://www.istitutoimballaggio.it>