



**Politecnico  
di Torino**

Politecnico di Torino

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Gestionale

Anno Accademico 2024/2025

Sessione di Laurea Luglio 2025

# **Film Polimerici per il Cibo: Proprietà e Applicazioni**

**Candidato:**  
Edoardo Modena

**Matricola:**  
316044

**Relatore:**  
Prof. Galetto Maurizio

**Co-relatore:**  
Dott. Maculotti Giacomo

# Abstract

Il lavoro riguarda lo studio dei film polimerici utilizzati nell'imballaggio alimentare. Le ricerche hanno evidenziato la presenza di numerosi materiali polimerici differenti tra loro per caratteristiche e utilizzo, oltre all'esistenza di normative a riguardo negli ambiti della topografia delle superfici, della migrazione degli alimenti e della permeabilità delle pellicole. È stata effettuata un'analisi sperimentale su pellicole di Polietilene (PE) e Polivinilcloruro (PVC) tramite microscopio ottico e microscopio a forza atomica, corredata da un'analisi statistica delle misure ottenute mediante un'Analisi della varianza. È emerso il peso e l'influenza dello strumento di misura e di conseguenza della scala di misura nel determinare ed interpretare i risultati, insieme all'importanza di una corretta scelta dello strumento stesso in base agli scopi che si vogliono perseguire. Ulteriori studi hanno messo in luce il legame esistente tra topografia e permeabilità, in particolare la correlazione tra la rugosità di una superficie e il tasso di trasmissione ai gas e la presenza di molti fori di piccole dimensioni sulla pellicola come elemento di maggiore permeabilità.

# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>4</b>
1.1	Obiettivi della ricerca . . . . .	4
1.2	Metodo . . . . .	6
1.3	Processo di produzione film . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Materiali dei film polimerici</b>	<b>10</b>
2.1	Poliolfine . . . . .	10
2.1.1	Polietilene . . . . .	10
2.1.2	Polipropilene . . . . .	13
2.2	Poliesteri . . . . .	14
2.2.1	Polietilene tereftalato . . . . .	14
2.2.2	Policarbonato . . . . .	16
2.2.3	Polietilene naftalato . . . . .	16
2.3	Polivinilcloruro . . . . .	17
2.4	Cloruro di polivinilidene . . . . .	19
2.5	Polistirene . . . . .	20
2.6	Poliammide . . . . .	21
2.7	Alcol etilene vinilico . . . . .	22
2.8	Ionomeri . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Normativa</b>	<b>26</b>
3.1	Normativa proprietà topografiche . . . . .	26
3.1.1	ISO 25178-2 . . . . .	27
3.1.2	ISO 25178-3 . . . . .	30
3.2	Normativa migrazione . . . . .	32
3.2.1	BS EN 1186 e BS EN 13130 . . . . .	32
3.2.2	Normative europee . . . . .	33

3.3	Normativa permeabilità . . . . .	35
3.3.1	ISO 15105 . . . . .	35
3.3.2	ISO 15106 . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Analisi sperimentale</b>	<b>40</b>
4.1	Metodologia sperimentale . . . . .	40
4.1.1	Metodologia statistica . . . . .	44
4.2	Analisi dei risultati . . . . .	46
4.2.1	Analisi complessiva . . . . .	46
4.2.2	Analisi misure ottiche . . . . .	48
4.2.3	Analisi misure a forza atomica . . . . .	56
<b>5</b>	<b>Discussione e implicazioni</b>	<b>64</b>
5.1	Confronto tra letteratura e risultati sperimentali . . . . .	64
5.2	Implicazioni future . . . . .	70
5.3	Limiti della ricerca . . . . .	70
<b>6</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>72</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>74</b>
	<b>Ringraziamenti</b>	<b>77</b>

# Capitolo 1

## Introduzione

### 1.1 Obiettivi della ricerca

L'imballaggio alimentare è da sempre oggetto di approfonditi studi, a causa dell'importanza ricoperta dallo stesso nel settore agroalimentare: il ruolo di protezione degli alimenti dagli agenti esterni è fondamentale per la corretta conservazione degli stessi nelle varie fasi della filiera, dal trasporto fino alla vendita, e per tutelare la salute dei consumatori, oltre che evitare che il cibo possa andare sprecato a causa di degradazioni. Per schermare gli alimenti da fattori come batteri, gas e umidità vari materiali vengono utilizzati nell'ambito dell'imballaggio alimentare.

I materiali polimerici sono uno dei più sfruttati in tal senso: si presentano come estremamente versatili e multifunzionali, e questo grazie al variare di parametri come linearità, peso molecolare, grado di densità e cristallinità, i quali vanno a influenzare le caratteristiche finali del prodotto. In generale, i materiali polimerici presentano alcuni vantaggi: leggerezza a basso costo pur mantenendo una discreta resistenza, buone proprietà di barriera ai gas e al vapore acqueo, facilmente migliorabili con l'aggiunta di altri componenti, possibilità di combinazione con altri materiali [1]. I materiali polimerici non sono molto reattivi con sostanze chimiche inorganiche, tra cui acidi, alcali e solventi organici, rendendoli quindi adatti, ovvero inerti, per l'imballaggio alimentare; inoltre non supportano la crescita di microrganismi. Alcuni materiali polimerici possono assorbire alcuni costituenti alimentari, come oli e grassi, e quindi è importante che vengano condotti test approfonditi per verificare tutte le applicazioni alimentari per assorbimento e migrazione [2].

I materiali polimerici possono essere divisi in due categorie: termoindurenti e termoplastici. I primi non possono essere rimodellati una volta sottoposti a riscaldamento poichè subiscono un indurimento irreversibile, per cui non vengono utilizzati nell'imballaggio alimentare ma in altri ambiti come l'industria automobilistica o l'edilizia; al contrario, i termoplastici si ammorbidiscono se riscaldati e tornano alle loro condizioni originali a temperatura ambiente, e il processo può essere ripetuto molteplici volte, caratteristiche che li rende ideali per il food packaging [3]. Molti sono i diversi polimeri che possono essere utilizzati, come il Polipropilene (PP), il Polietilene (PE), il Polietilentereftalato (PET) e il Polivinilcloruro (PVC), ognuno con le proprie caratteristiche specifiche.

Un'altra delle caratteristiche dei termoplastici è la possibilità di poter essere lavorati in modo tale che assumano forme e strutture diverse, come ad esempio bottiglie o contenitori. Una tra le possibili soluzioni è la trasformazione in pellicole sottili, le quali sono ideali nello svolgere un ruolo di barriera nei confronti di agenti come gas o germi che potrebbero alterare le proprietà degli alimenti. Proprio questi film sono il focus di questo lavoro: è noto infatti che la loro velocità di permeazione dipende da alcuni fattori quali il polimero, spessore e area superficiale, metodo di lavorazione, temperatura di conservazione [2]. Lo studio si concentra in particolare sull'analisi superficiale e analizza le differenze presenti tra i vari polimeri, sia dal punto di vista topografico con l'analisi della stessa e dei parametri di rugosità, sia approfondendo la permeabilità delle pellicole all'ossigeno e al vapore acqueo, valutando anche correlazione esistente tra i due aspetti. L'obiettivo è quindi indagare come la composizione di un determinato polimero o della superficie di un film possano influire sulle proprietà di barriera degli stessi e quindi sulla loro qualità. La tesi si compone di una parte di ricerca bibliografica sulle proprietà delle pellicole e sulla normativa esistente in materia e di una di analisi sperimentale della superficie dei film tramite l'utilizzo di microscopi ottici e a forza atomica, consentendo quindi di valutare quali differenze intercorrono tra diverse scale di misura.

## 1.2 Metodo

La ricerca è stata condotta principalmente tramite il portale Google Scholar, i cui risultati conducono direttamente ai database scientifici più autorevoli come Springer, Scopus, ScienceDirect, Wiley; l'accesso a questi database è reso possibile dal Politecnico di Torino. I criteri secondo cui è stato condotto il lavoro includono la selezione di soli risultati di carattere scientifico e accademico; si è deciso di non includere limiti di anno nella ricerca, ma è stata data maggiore rilevanza ai risultati più recenti. Sono stati valutati titolo, keywords e abstract in modo da selezionare gli studi ritenuti più pertinenti, per poi passare ad un'analisi più approfondita dei risultati selezionati in prima battuta, in modo da includere nel lavoro solo quelli effettivamente validi.

Per quanto riguarda la norme ISO, sono state ottenute mediante il database British Standards Online, il cui accesso è possibile sempre tramite il Politecnico di Torino, contenente le norme BSI e EN e la quasi totalità delle norme ISO (94% delle ISO adottato da BSI).

## 1.3 Processo di produzione film

I film in materiali polimerici sono generalmente prodotti mediante un processo di estrusione. La materia prima è solitamente fornita dal produttore del polimero sotto forma di pellet, sebbene in alcuni processi vengano utilizzati materiali polimerici in polvere; in un estrusore viene caricata in una tramoggia di alimentazione e alimentata per gravità in un cilindro riscaldato che ha una vite al suo interno. La vite spinge il materiale lungo il cilindro, riscaldato oltre il punto di fusione del polimero, dove le perle di materiali polimerici vengono fuse. Di solito, viene impostato un profilo di riscaldamento per il cilindro, che aumenta gradualmente la temperatura del cilindro dalla parte posteriore (dove entra la perla di materiali polimerici) alla parte anteriore. Ciò consente al pellet di sciogliersi gradualmente mentre viene spinto attraverso il cilindro, prima che raggiunga le piastre di interruzione e i filtri. Le piastre di interruzione e i filtri sono situati tra l'estremità della vite e le termocoppie di fusione. I filtri sono lì per garantire che il polimero non fuso (spesso polimeri ad alto peso molecolare, noti come gel) e i detriti vengano trattieneuti e non conta-

minimo il componente. L'aumento graduale della temperatura riduce anche il rischio di surriscaldamento, che può causare degradazione termica nel polimero. Nella parte anteriore del cilindro, i materiali polimerici fusi entrano nella matrice. La matrice è ciò che conferisce al prodotto finale il suo profilo ed è progettata in modo che i materiali polimerici fusi scorrano uniformemente da un profilo cilindrico alla forma del profilo del prodotto, una pellicola in questo caso [4][5].

Le proprietà della pellicola possono essere migliorate orientando fisicamente la pellicola in una o due direzioni. La mono-orientazione può essere ottenuta tirando la pellicola nella direzione della macchina (MD) a una velocità maggiore di quella di estrusione, ovvero la velocità di decollo aumenta. Ciò riallinea le molecole del polimero nella direzione di stiramento, anziché lasciarle nel loro stato casuale "naturale". Lo stiramento può verificarsi immediatamente quando la massa fusa entra in contatto con il rullo di raffreddamento o, più comunemente, dopo il primo rullo di raffreddamento, spesso richiedendo un nuovo riscaldamento prima di essere stirata. La pellicola mono-orientata può anche essere prodotta utilizzando il metodo di stentering, che stira e orienta la pellicola nella direzione trasversale (CD). Se entrambi i meccanismi di orientamento (stiramento MD e CD) vengono eseguiti in un unico processo, la pellicola diventa orientata biassialmente. La pellicola viene prima stirata nella direzione della macchina; le pinze afferrano quindi i bordi della pellicola e la stirano gradualmente nella direzione trasversale. Le pellicole possono anche essere stirate in entrambe le direzioni contemporaneamente. L'orientamento biassiale ha effetti sulle proprietà di un film come il miglioramento di barriera all'umidità, barriera ai gas, resistenza allo strappo, proprietà meccaniche come la resistenza alla trazione, ma anche la compromissione delle caratteristiche di termosaldatura [5].

Si hanno due diversi tipi di questo processo, che conducono a pellicole con alcune caratteristiche differenti tra loro: l'estrusione a fusione e l'estrusione soffiata. Per il film soffiato, i materiali polimerici fusi vengono estrusi attraverso una matrice anulare. I materiali polimerici escono dall'estrusore nella forma di un tubo cavo, che viene espanso con la pressione dell'aria interna, generalmente verso l'alto. Questo tubo viene portato fino ai rulli di serraggio dove viene sigillato, quindi viene introdotta aria all'interno del tubo per gon-

fiarlo, creando una bolla. È importante controllare la simmetria della bolla, ovvero l'area della pellicola su entrambi i lati della linea centrale deve essere uguale. Se la pellicola non è uniforme in spessore o solidificazione, la bolla sarà asimmetrica e il lato più spesso della bolla non si espanderà tanto quanto il lato più sottile, quindi il calibro della pellicola sarà irregolare lungo la bobina. Inoltre, poiché il lato più sottile si espanderà in misura maggiore rispetto al lato più spesso, è possibile che ciò determini un assottigliamento eccessivo e che la bolla scoppi. Il gonfiaggio della bolla ne aumenta il diametro orientando così la pellicola nella direzione trasversale. Maggiore è il rapporto tra il diametro della bolla e il diametro della matrice anulare, maggiore è l'orientamento. Questo è noto come rapporto di soffiaggio, che è determinato dalla resistenza alla fusione del polimero; maggiore è la resistenza, maggiore è il rapporto di soffiaggio che può essere utilizzato. Il film viene allungato nelle direzioni longitudinale e circonferenziale durante il processo, il che determina un orientamento biassiale del film, grazie al quale il processo di film soffiato è solitamente più economico del processo di film fuso per lunghe tirature. Dopo che il film è stato espanso alla dimensione desiderata, viene raffreddato per solidificare il polimero. Le resine polimeriche per il processo di film soffiato devono avere una buona resistenza alla fusione; pertanto, non tutti i film polimerici possono essere prodotti con il processo di film soffiato. Il film soffiato tende ad avere una maggiore variazione di spessore e una minore trasparenza rispetto al film fuso [5][6]. In Figura 1.1 lo schema di funzionamento di un estrusore soffiato.

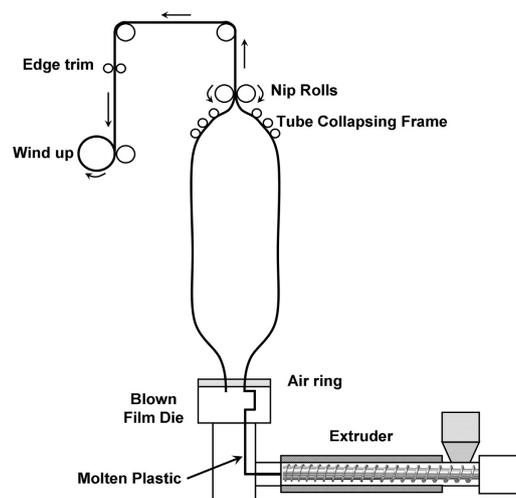


Figura 1.1: Estrusore soffiato [4].

Per il film fuso, i materiali polimerici fusi vengono estrusi attraverso una matrice a fessura, che spesso è una serie di piccole fessure adiacenti l'una all'altra piuttosto che una fessura larga, quindi vengono raffreddati su un rullo apposito (o talvolta in un bagno d'acqua di tempra). È presente anche un serbatoio per aiutare a prevenire l'ondata di polimero attraverso la matrice, che si tradurrebbe in uno spessore della pellicola non uniforme e quindi in prestazioni non uniformi durante l'uso. A condizione che la pellicola o la lastra non siano stirate, non c'è alcun orientamento del materiale. Grazie al rapido raffreddamento, il film fuso ha generalmente una migliore trasparenza rispetto al film soffiato e il processo produce anche uno spessore più uniforme. La maggior parte dei film prodotti utilizzando l'estrusione a fusione sono film coestrusi o rivestiti, in particolare nei casi in cui sono importanti coefficiente di attrito, barriera e termosaldatura [5][6]. In Figura 1.2 lo schema di funzionamento di un estrusore a fusione.

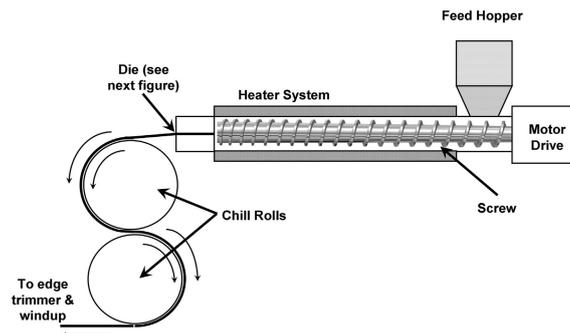


Figura 1.2: Estrusore a fusione [4].

# Capitolo 2

## Materiali dei film polimerici

### 2.1 Poliolefine

I polimeri realizzati da monomeri idrocarburici che contengono un doppio legame carbonio-carbonio attraverso il quale il polimero viene prodotto tramite polimerizzazione per addizione sono chiamati poliolefine. Un alchene, chiamato anche olefina, è un composto chimico costituito solo da atomi di carbonio e idrogeno contenenti almeno un doppio legame carbonio-carbonio. Gli alcheni più semplici, con un solo doppio legame e nessun altro gruppo funzionale, formano una serie omologa di idrocarburi con la formula generale  $C_nH_{2n}$ . I due alcheni più semplici di questa serie sono l'etilene e il propilene. Quando vengono polimerizzati, formano polietilene e polipropilene, che sono i due materiali polimerici che rappresentano la maggior parte del mercato degli imballaggi in pellicola di questo tipo. Le poliolefine vengono prodotte tramite polimerizzazione per addizione (a volte chiamata polimerizzazione a catena). Una reazione a catena aggiunge nuove unità monomeriche alla molecola polimerica in crescita, una alla volta attraverso doppi legami nei monomeri [7].

#### 2.1.1 Polietilene

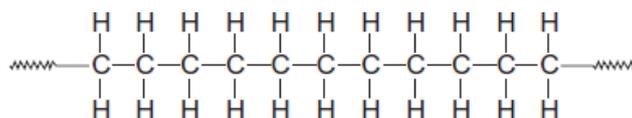


Figura 2.1: Polietilene [1].

Il Polietilene è il materiale polimerico più comunemente utilizzato per gli imballaggi alimentari. Il PE in genere ha flessibilità, un buon controllo dell'umidità, resistenza all'olio e alle sostanze chimiche e una buona resistenza all'impatto. Il PE è anche un materiale polimerico economico, quindi per le applicazioni in cui le sue prestazioni sono adatte è solitamente la scelta più economica. Esistono numerose categorie di Polietilene, ma tre di queste sono le più sfruttate: ad alta densità (HDPE, da 0,940 a 0,970 g/cm<sup>3</sup>), a bassa densità (LDPE, da 0,910 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>) e a bassa densità lineare (LLDPE, da 0,916 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>). Sono diversi per densità, ramificazione della catena, cristallinità e, di conseguenza, per proprietà meccaniche, ottiche e di barriera. Le differenze nelle ramificazioni in termini di numero e lunghezza influiscono sulla densità e sui punti di fusione di alcuni tipi, mentre la ramificazione influisce sulla cristallinità, poichè un alto grado di ramificazione riduce le dimensioni delle regioni cristalline, portando a una minore cristallinità. In genere, questi PE offrono non solo una buona lavorabilità (ad esempio, possono essere convertiti in sacchetti, pellicole, bottiglie) ma anche un'eccellente proprietà di barriera al vapore acqueo che è richiesta per molti prodotti alimentari sensibili all'acqua come i prodotti alimentari secchi e liquidi. Tuttavia, questo tipo di materiale polimerico non è appropriato per i prodotti alimentari sensibili all'ossidazione a causa delle sue basse proprietà di barriera all'ossigeno.

L'HDPE è un polimero lineare con poche ramificazioni della catena laterale, resistente e non trasparente (opaco) per la sua elevata cristallinità. Rispetto all'LDPE, l'HDPE ha una migliore resistenza chimica, un punto di fusione più elevato (tipicamente 135 °C contro 110 °C), una maggiore resistenza alla trazione e durezza. Inoltre il Polietilene ad alta densità è rigido, resistente all'umidità, facile da lavorare e da modellare. Come l'LDPE, l'HDPE ha una buona resistenza all'olio e al grasso. Ha proprietà barriera migliori dell'LDPE, poiché la permeazione si verifica quasi esclusivamente attraverso aree amorfe di un polimero, e l'HDPE ha meno area amorfa e una cristallinità più elevata dell'LDPE. È, quindi, una buona barriera al vapore acqueo. Tuttavia, la sua barriera all'ossigeno e all'anidride carbonica, sebbene migliorata rispetto all'LDPE, è ancora molto scarsa. Viene utilizzato per realizzare bottiglie di latte, succhi e acqua, rivestimenti per scatole di cereali, vaschette di margari-

na e sacchetti per la spesa, la spazzatura e per la vendita al dettaglio.

L'LDPE ha molte diramazioni della catena laterale; è morbido, flessibile, estensibile e ha una resistenza alla trazione inferiore all'HDPE. Inoltre, ha una buona trasparenza e termosaldabilità. Quindi, l'LDPE è quasi sempre lo strato interno di strutture multistrato con un'altra opzione: può essere utilizzato anche come adesivo nelle fasi di rivestimento per estrusione della produzione. In aggiunta il Polietilene a bassa densità ha anche una buona resistenza all'impatto e allo strappo, è facile da sigillare e resistente all'umidità. Poiché è relativamente trasparente, viene utilizzato prevalentemente in applicazioni di pellicole e in applicazioni in cui è necessaria la sigillatura a caldo. I sacchetti per pane e alimenti surgelati, i coperchi flessibili e le bottiglie per alimenti comprimibili sono esempi di Polietilene a bassa densità.

L'LLDPE è un copolimero contenente l'1-10% di altri co-monomeri alchenici. La presenza di co-monomeri porta a catene lunghe e lineari con molti rami corti della catena laterale. Ha una chiarezza e una saldabilità a caldo simili all'LDPE, ma rispetto ad esso, grazie alla struttura, LLDPE ha in genere una resistenza alla trazione superiore del 50-75%, un allungamento del 50% o superiore e una maggiore rigidità, insieme a una migliore resistenza all'impatto e alla perforazione. Di recente, molti sviluppi nel controllo del processo di polimerizzazione (catalisi a sito singolo o metallocenica) consentono di produrre film di LLDPE con proprietà termiche, ottiche e meccaniche superiori, offrendo una buona termosaldatura ed è spesso utilizzato per pellicole estensibili/adesive, sacchi per la spesa e sacchi per spedizioni pesanti. L'LLDPE è più costoso dell'LDPE, ma poiché le prestazioni superiori consentono di utilizzare una quantità significativamente inferiore LLDPE in molte applicazioni, passare dall'LDPE all'LLDPE spesso consente notevoli risparmi economici. D'altro canto, l'LLDPE ha una temperatura di fusione più elevata e non si salda a caldo come l'LDPE, quindi LDPE e LLDPE vengono spesso miscelati per ottenere il miglior mix di prestazioni e costi [1][3][6][8].

## 2.1.2 Polipropilene

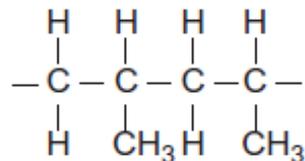


Figura 2.2: Polipropilene [1].

Il Polipropilene ha una buona resistenza alle sostanze chimiche, ai grassi e agli oli, è efficace nel bloccare il vapore acqueo ma una scarsa barriera ai gas. Il PP ha un'elevata cristallinità, ma una densità molto bassa ( $0,9 \text{ g/cm}^3$ ) e una buona trasparenza, dovuta alla forma elicoidale della sua struttura isotattica. Rispetto al PE, il PP ha una maggiore resistenza alla trazione, rigidità, durezza e una temperatura di fusione più elevata ( $165 \text{ }^\circ\text{C}$ ), quest'ultima possibile grazie alla struttura del polipropilene che include gruppi metilici ( $-\text{CH}_3$ ) attaccati a ogni altro atomo di carbonio nella catena principale del polimero; di conseguenza, il PP possiede anche una temperatura di transizione vetrosa più elevata (la temperatura al di sopra della quale un materiale polimerico diventa morbido e flessibile). A temperature di congelamento, il PP non modificato è molto vicino alla sua temperatura di transizione vetrosa e tende quindi ad avere seri problemi di fragilità. I film in PP sono disponibili sia in forme orientate, sia uniassialmente che biassialmente, sia in forme non orientate; i film in polipropilene orientato (OPP) hanno una resistenza, una rigidità e una barriera ai gas notevolmente migliorate, ma questi materiali non sono termosaldabili. La pellicola in OPP è adatta per l'uso in congelamento. Il film OPP ha migliorato inoltre le proprietà di barriera all'acqua rispetto al film non orientato (fuso); tuttavia, non è ancora adatto per applicazioni di barriera ai gas. L'orientamento biassiale migliora la chiarezza perché la variazione degli strati cristallizzati nel PP è ridotta attraverso lo spessore del film (minore rifrazione della luce).

Il suo alto punto di fusione lo rende adatto per applicazioni in cui è richiesta resistenza termica, come imballaggi riempiti a caldo e adatti al microonde. Gli usi più comuni includono contenitori per yogurt e vaschette per margarina. La gamma di prodotti alimentari confezionati in pellicole in PP include

biscotti, patatine e snack, cioccolato e dolci, gelati e cibi surgelati, tè e caffè. La pellicola in PP metallizzata può essere utilizzata per snack e patatine dove è richiesta una barriera più elevata o una maggiore durata di conservazione. Sono disponibili pellicole in PP bianco opaco e pellicole con proprietà di avvolgimento twist. Molti dei film PP vengono utilizzati sotto forma di laminazioni con altri film PP e PE. Ciò consente la stampa sul retro di una superficie, che viene poi sepolta all'interno del laminato successivo. Quando utilizzato in combinazione con una barriera all'ossigeno come l'etilene vinil alcol o il cloruro di polivinilidene, il Polipropilene fornisce resistenza e barriera all'umidità per bottiglie di ketchup e condimenti per insalata. Un altro degli usi principali del PP negli imballaggi alimentari è nelle chiusure (tappi). In particolare per i tappi filettati, mentre l'HDPE si deforma troppo facilmente e perde la forza di tenuta sotto stress, il PP mantiene la sua rigidità originale e funziona con successo. Il PP ha anche eccezionali proprietà di cerniera vivente, che sono particolarmente utili per i tappi in cui una cerniera integrale fa parte del design [2][3][6][8].

## 2.2 Poliesteri

### 2.2.1 Polietilene tereftalato

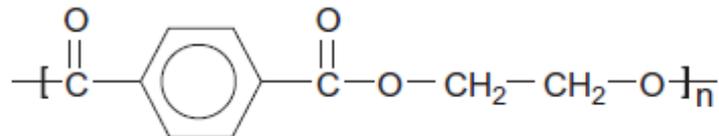


Figura 2.3: Polietilene tereftalato [1].

Il polietilene tereftalato (PET o PETE), il policarbonato e il polietilene naltalato (PEN) sono poliesteri, ovvero polimeri di condensazione formati da monomeri estere che derivano dalla reazione tra acido carbossilico e alcol. Il poliestere più comunemente utilizzato negli imballaggi alimentari è il PET. Formato dalla reazione dell'acido tereftalico con il glicole etilenico, il PET, il più importante per questo gruppo chimico nel packaging, si ottiene tramite polimerizzazione per condensazione, una forma di polimerizzazione a stadi. In questo particolare processo due molecole si uniscono attraverso la libera-

zione di acqua (in altre situazioni, piccole molecole). Il PET fornisce una buona barriera ai gas (ossigeno e anidride carbonica) e all'umidità. Ha anche una buona resistenza al calore, agli oli minerali, ai solventi e agli acidi, ma non alle basi. Di conseguenza, il PET sta diventando il materiale di imballaggio preferito per molti prodotti alimentari, in particolare bevande e acque minerali. L'uso del PET per realizzare bottiglie di materiale polimerico per bevande gassate sta aumentando costantemente. Le ragioni principali della sua popolarità sono la sua trasparenza simile al vetro, l'adeguata barriera ai gas per la ritenzione della carbonatazione, la leggerezza e la resistenza alla rottura. Il PET è anche stabile in un'ampia gamma di temperature (da -60 °C a 220 °C). Pertanto, in alcune circostanze, il PET può essere utilizzato per prodotti "da bollire nel sacchetto" che vengono conservati congelati prima di essere riscaldati o in contenitori adatti al forno doppio, poiché ha una resistenza a temperature più elevate rispetto a molti altri materiali polimerici. Il PET è per lo più orientato biassialmente per migliorare la sua resistenza meccanica e le proprietà di barriera ai gas. Uno svantaggio del PET è la sua bassa resistenza alla fusione (la capacità di mantenere la sua forma generale allo stato fuso). Il PET scorre come un liquido (piuttosto che come un materiale polimerico viscoso) alla sua temperatura di fusione e ha un intervallo di temperatura di fusione ristretto. Queste caratteristiche rendono difficile la formatura e la sigillatura. Pertanto, un attento controllo delle temperature di lavorazione è importante per il PET. Le 3 principali applicazioni di imballaggio del PET sono contenitori (bottiglie, barattoli e vaschette), fogli semirigidi per termoformatura (vassoi e blister) e pellicole sottili orientate (sacchetti e involucri per snack). Il PET esiste sia come materiale termoplastico amorfo (trasparente) che semicristallino (opaco e bianco). Il PET amorfo ha una migliore duttilità ma meno rigidità e durezza rispetto al PET semicristallino, che ha una buona resistenza, duttilità, rigidità e durezza. Il PET riciclato dalle bottiglie di soda viene utilizzato come fibre, isolante e altre applicazioni di imballaggio non alimentare. Spesso, nella polimerizzazione vengono utilizzati vari co-monomeri per modificare alcune proprietà. Il polietilene tereftalato modificato con glicole (PETG) è la modifica più comune nel settore degli imballaggi; il PETG ha una rigidità, una durezza e una tenacità maggiori, nonché una migliore resistenza all'impatto rispetto al PET [3][6][8].

## 2.2.2 Policarbonato

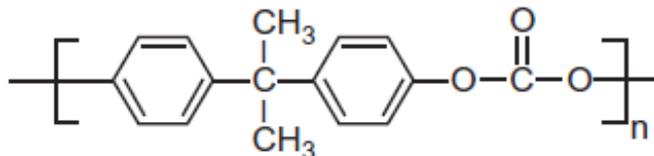


Figura 2.4: Policarbonato [1].

Il policarbonato si forma tramite polimerizzazione di un sale sodico dell'acido bisfenolo con dicloruro di carbonile (fosgene). Trasparente, resistente al calore e durevole, viene utilizzato principalmente come sostituto del vetro in articoli come grandi bottiglie d'acqua riutilizzabili/riempibili e biberon sterilizzabili. È noto per la sua rigidità, tenacità, durezza e elevata lucentezza superficiale. Inoltre, il PC può essere considerato un materiale da forno perché resiste a temperature superiori a 200 °C: l'intervallo di temperatura di fusione è compreso tra 280 e 320 °C. Le sue proprietà meccaniche possono essere migliorate mediante rinforzo con fibra di vetro. Tuttavia, ha una permeabilità relativamente elevata sia al vapore acqueo che ai gas. Pertanto, deve essere rivestito se sono richieste buone proprietà barriera. Il PC è anche usato in misura molto limitata nel confezionamento alimentare come componente di strutture multistrato per fornire trasparenza e in contenitori ad alta resistenza (con materiali ad alta barriera). Ad esempio, bottiglie di birra o bevande multistrato, contenenti PC e un sottile strato barriera come EVOH o PVDC, possono essere utilizzate per estendere la durata di conservazione mantenendo comunque la trasparenza. Tuttavia, l'applicazione è limitata dal costo relativamente elevato del PC. Bisogna fare attenzione quando si pulisce il policarbonato perché non è consigliato l'uso di detergenti aggressivi come l'ipoclorito di sodio perché catalizzano il rilascio di bisfenolo A, un potenziale pericolo per la salute: c'è grande preoccupazione per la possibile migrazione del BPA, che è ritenuto un disruptor endocrino, in particolare per il suo ampio uso nella produzione dei biberon [1][3][6][8].

## 2.2.3 Polietilene naftalato

PEN è un polimero di condensazione di dimetil naftalene dicarbossilato e glicole etilenico. È un membro relativamente nuovo della famiglia dei poliesteri

con eccellenti prestazioni grazie alla sua elevata temperatura di transizione vetrosa. Le proprietà barriera di PEN per anidride carbonica, ossigeno e vapore acqueo sono superiori a quelle di PET e PEN offre prestazioni migliori ad alte temperature, consentendo ricariche a caldo, rilavaggi e riutilizzo. Tuttavia, PEN costa da 3 a 4 volte di più di PET e questo ne ha limitato le applicazioni per l'imballaggio alimentare. Può essere trasformato in pellicola e soffiato per bottiglie. I film PEN possono essere metallizzati sotto vuoto o rivestiti con ossidi di Al/Si. Poiché PEN fornisce protezione contro il trasferimento di sapori e odori, è adatto per la produzione di bottiglie per bevande come la birra. Altre applicazioni suggerite includono bottiglie riutilizzabili/ricaricabili per birra/acqua minerale, biberon sterilizzabili, applicazioni di riempimento a caldo, bevande sportive, succhi e prodotti alimentari disidratati in imballaggi flessibili [2][3].

## 2.3 Polivinilcloruro

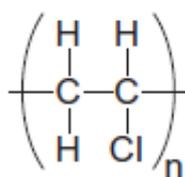


Figura 2.5: Polivinilcloruro [1].

Il Polivinilcloruro (PVC), un polimero di addizione del cloruro di vinile, è il meno organico tra i materiali di imballaggio in materiali polimerici, perché oltre il 56% del suo peso molecolare è dovuto al cloruro inorganico. È pesante, rigido, duro, oltre che mediamente amorfo, trasparente, resistente e mostra una scarsa stabilità alla lavorazione termica, degradandosi facilmente ad alta temperatura e rilasciando acido cloridrico (HCl) intorno alla sua temperatura di fusione. Pertanto, il PVC non modificato è quasi impossibile da lavorare a causa della degradazione termica. Ha un'eccellente resistenza a sostanze chimiche (acidi e basi), grassi e oli, buone caratteristiche di flusso, e proprietà elettriche stabili. Come film, è resistente, con elevato allungamento, sebbene con una resistenza alla trazione e allo strappo relativamente bassa. Il tasso di trasmissione del vapore acqueo è relativamente alto, sebbene adeguato per il

confezionamento di acqua minerale, succhi di frutta e bevande alla frutta in bottiglie. Sebbene il PVC sia utilizzato principalmente in applicazioni mediche e altre applicazioni non alimentari, i suoi usi includono anche pellicole per imballaggio per il cibo. Poiché è facilmente termoformabile, i fogli di PVC sono ampiamente utilizzati per blister come quelli per prodotti a base di carne e confezioni farmaceutiche monodose.

Il PVC non plastificato (uPVC) ha proprietà utili ma è un materiale duro e fragile, oltre che scarsamente resistente allo stress termico, e per utilizzarlo con successo è necessaria una modifica. Pertanto, il PVC viene spesso addizionato di plastificanti per ottenere proprietà ampiamente variabili, a seconda del tipo e della quantità di plastificanti aggiunti: la flessibilità può essere ottenuta tramite l'inclusione dei medesimi, riduzione dell'attrito superficiale con agenti scivolanti, vari colori tramite l'aggiunta di pigmenti e migliore lavorazione termica tramite l'aggiunta di agenti stabilizzanti. La permeabilità al vapore acqueo e ai gas dipende dalla quantità di plastificante utilizzata nella produzione: l'uPVC ha buone proprietà di barriera, ma queste proprietà diminuiscono con l'aumento del contenuto di plastificante. Il monomero è stato riconosciuto come una potente sostanza cancerogena per l'uomo, motivo per cui i livelli del monomero cloruro di vinile (VCM) negli imballaggi alimentari in PVC sono attualmente estremamente bassi. La Food and Drug Administration (FDA) ha proposto di limitare il livello di VCM tra 5 e 10 parti per miliardo (ppb) (FDA, 2002). Finora, non è stata presentata alcuna prova che il PVC stesso sia cancerogeno, sebbene sia noto che il VCM lo sia. Bisogna inoltre prestare attenzione nella scelta degli additivi utilizzati nella pellicola che sarà a diretto contatto con gli alimenti: sono state sollevate preoccupazioni sulla sicurezza in merito alla possibile migrazione di plastificanti monomerici (ad es. adipato di dietilesilico, ftalato di dietilesilico), in particolare dalla pellicola di PVC plastificato. A causa di queste preoccupazioni sulla sicurezza, gli ftalati non vengono utilizzati nei materiali di imballaggio alimentare negli Stati Uniti (HHS 2005); al loro posto vengono utilizzati plastificanti non ftalati alternativi come gli adipati. In generale, negli ultimi anni molti imballaggi in PVC, come le bottiglie di acqua e olio vegetale, sono stati sostituiti dal PET. Il PET sta rapidamente sostituendo il PVC anche nelle confezioni blister termoformate e nelle confezioni a conchiglia per prodotti

alimentari [2][3][6][8].

## 2.4 Cloruro di polivinilidene

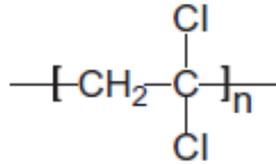


Figura 2.6: Cloruro di polivinilidene [1].

Il cloruro di polivinilidene (PVdC) è un polimero di addizione del cloruro di vinilidene. È termosaldabile e funge da eccellente barriera al vapore acqueo, ai gas e ai prodotti grassi e oleosi. Come il PVC, anche il PVDC è un materiale molto sensibile al calore. Si decompone e genera HCl solo a pochi gradi sopra la sua temperatura di fusione. Il PVDC può essere modificato con vari co-monomeri, tipicamente in quantità comprese tra il 6% e il 28%. Le proprietà del PVDC dipendono dal tipo e dalla quantità del co-monomero. Viene utilizzato negli imballaggi flessibili come pellicola monostrato, rivestimento o parte di un prodotto coestruso. Le principali applicazioni includono l'imballaggio di pollame, salumi, formaggi, snack, tè, caffè e dolci. Viene utilizzato anche nel riempimento a caldo, nella sterilizzazione, nello stoccaggio a bassa temperatura e nell'imballaggio in atmosfera modificata. Un uso comune del rivestimento in PVDC è come barriera combinata all'ossigeno e all'umidità e strato termosaldante su cellophane. Il PVdC viene anche utilizzato in strutture coestruse come le lattine di materiale polimerico, per le sue eccellenti proprietà di barriera. Il PVdC contiene il doppio della quantità di cloro del PVC e quindi presenta anche problemi con l'incenerimento [3][6].

## 2.5 Polistirene

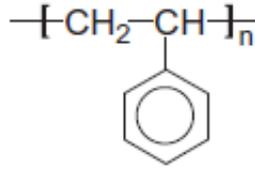


Figura 2.7: Polistirene [1].

Il polistirene, un polimero di addizione dello stirene, è trasparente, duro e fragile con un punto di fusione relativamente basso (88 °C), motivo per cui ha anche un'elevata lavorabilità che gli consente di essere facilmente termoformato o stampato a iniezione in vari contenitori (tazze, chiusure e stoviglie). Il PS è un polimero amorfo, comunemente in forma atattica; tuttavia, può essere prodotto anche un PS cristallizzato sindiotattico. Altre proprietà tipiche del polimero sono bassa barriera ai gas e barriera intermedia al vapore acqueo, motivo per cui il materiale non può in genere essere utilizzato quando è richiesta una lunga durata di conservazione. L'uso del PS negli imballaggi alimentari è apprezzato esteticamente. Le applicazioni tipiche includono imballaggi protettivi come cartoni per le uova, contenitori, posate di materiale polimerico monouso, coperchi, tazze, piatti, bottiglie e vassoi per alimenti. Per ridurre la tendenza alla frattura, viene comunemente utilizzato il polistirene orientato (OPS). Può essere monoestruso, coestruso con altre materie polimeriche, stampato a iniezione o espanso per produrre una gamma di prodotti. Varie applicazioni importanti del PS sono nelle forme espanse: polistirene espanso (EPS) e polistirene estruso (XPS). L'EPS è costituito da perle di polistirene pre-espanso, mentre la schiuma XPS viene prodotta aggiungendo agenti schiumogeni direttamente nel processo di estrusione. La schiumatura produce un materiale opaco, rigido e leggero con proprietà di protezione dagli urti e isolamento termico. La schiuma soffiata può essere estrusa come un foglio che può essere termoformato per realizzare vassoi per carne e pesce, cartoni per uova, una varietà di confezioni di fast food, come il contenitore a forma di conchiglia, nonché tazze e vaschette. L'EPS può essere utilizzato come contenitore per il trasporto di pesce fresco, con pareti spesse per l'isolamento. Un PS ad alto impatto (HIPS) è disponibile anche come miscela di polistirene,

polibutadiene e copolimero di polistirene-polibutadiene innestato. L'aggiunta di gomma sintetica fa sì che l'HIPS diventi opaco, ma ne migliora significativamente la resistenza all'impatto. L'HIPS è comunemente utilizzato per posate monouso, vaschette e altri contenitori termoformati. L'HIPS viene anche utilizzato nell'estrusione di fogli multistrato con una varietà di altri polimeri, ognuno dei quali contribuisce alle esigenze di protezione e applicazione del prodotto in questione. Altri polimeri che possono essere utilizzati in questo modo con l'HIPS includono PE, PP, PET, PVdC ed EVOH. I prodotti alimentari confezionati con questi materiali includono prodotti lattiero-caseari, come dessert a base di panna e yogurt, latte UHT, formaggio, burro, margarina, marmellata, composta di frutta, carne fresca, pasta, insalate, ecc. Molti di questi prodotti vengono confezionati in modo asettico su macchine termoformatrici, riempitrici e sigillatrici [2][3][6][8].

## 2.6 Poliammide

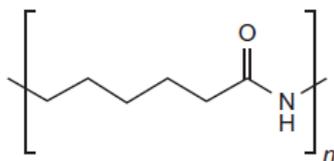


Figura 2.8: Nylon 6 [1].

I nylon, o poliammidi (PA), sono un'intera famiglia di polimeri sintetici. Il termine "nylon", in precedenza un nome commerciale DuPont, è più frequentemente utilizzato negli Stati Uniti. È formato dalla polimerizzazione per condensazione di una diammina e un acido dibasico o dalla polimerizzazione di determinati amminoacidi. Possono essere prodotte varie strutture chimiche, ma il gruppo funzionale ammidico (CONH) è sempre presente nella struttura principale ed è in gran parte responsabile della resistenza meccanica e delle proprietà di barriera. In base al loro metodo di polimerizzazione, è possibile identificare due categorie di PA. Una famiglia è realizzata polimerizzando una miscela di diammine e diacidi. Questi possono essere denominati utilizzando il numero di atomi di carbonio nei diacidi a catena lineare e nelle diammine a catena lineare da cui sono realizzati. Quindi il nylon 6,6 è formato da



L'alcol etilene vinilico (EVOH) è un copolimero di etilene e alcol vinilico. La modifica con i gruppi etilene riduce la sensibilità all'acqua del materiale (quindi non è più solubile in acqua) e ne migliora notevolmente la capacità di lavorazione. L'EVOH ha un'elevata resistenza meccanica e tenacità, buona trasparenza, un'altissima resistenza all'olio e ai solventi organici e eccellenti proprietà di barriera ai gas. È il materiale polimerico da imballaggio più ampiamente utilizzato per una barriera all'ossigeno. A seconda delle proporzioni molari di etilene e vinil alcol nel copolimero, le proprietà di barriera possono cambiare enormemente. La barriera all'ossigeno si riduce quando aumenta il contenuto di etilene; d'altro canto, la sensibilità all'umidità aumenta mentre aumenta il componente vinilico o la resistenza all'umidità diminuisce mentre aumenta il componente vinilico. In sostanza, la barriera all'ossigeno aumenta così come la sensibilità all'acqua. L'EVOH è generalmente utilizzato con una concentrazione di etilene intorno al 32% e non si ottiene tramite polimerizzazione diretta. L'EVOH è costoso e a causa della sua elevata sensibilità all'umidità di solito non viene utilizzato da solo. Altri film che forniscono una barriera all'acqua ragionevolmente buona sono generalmente utilizzati per circondare e proteggere l'EVOH dall'esposizione all'umidità. I prodotti a base di carne e formaggio lavorati vengono confezionati con la struttura di PET/EVOH/EVA. I prodotti a base di carne rossa vengono confezionati con LLDPE/EVOH/LLDPE tramite il processo di coestrusione soffiata. Altri esempi sono i fogli PS/EVOH/PS e PS/EVOH/PE che vengono utilizzati per formaggio fuso, paté, latte UHT e dessert e bevande a base di latte. Viene utilizzato anche per MAP di carne fresca e per pasta, insalate, caffè e formaggio fuso ripieno caldo, compresi formaggio porzionato e composta di frutta. Un foglio con barriera più elevata può essere costruito con PP/EVOH/PP per prodotti pastorizzabili e sterilizzabili in sterilizzazione, come frutta, paté, alimenti per bambini, salse come il ketchup e pasti pronti, alcuni dei quali vengono riscaldati al microonde. Le strutture multistrato includono circa dal 3 all'8% di EVOH, a seconda della lavorabilità della macchina e dei singoli prodotti alimentari [1][2][6][8].

## 2.8 Ionomeri

Gli ionomeri hanno una struttura insolita rispetto ad altri polimeri. Questi contengono legami ionici e covalenti, mentre altri materiali polimerici per imballaggio hanno solo legami covalenti nella loro struttura. Sono generalmente basati su copolimeri di etilene e acido metacrilico. I gruppi di acido metacrilico, tipicamente meno del 15% della molecola del polimero, sono parzialmente neutralizzati da sodio, zinco o altri cationi metallici. La presenza simultanea di gruppi etilenici non polari, gruppi di acido metacrilico polari e coppie ioniche carbossilate fornisce allo ionomero una combinazione originale di proprietà. I possibili legami incrociati ionici tra le catene polimeriche sono reversibili, a differenza dei legami incrociati covalenti; le forze dei legami incrociati ionici sono notevolmente ridotte quando lo ionomero viene riscaldato, consentendo il libero movimento delle catene polimeriche. Questa combinazione di legami ionici e covalenti crea un polimero con un'eccellente tenacità e trasparenza. Gli ionomeri hanno anche eccellenti proprietà di adesione, quindi sono comunemente utilizzati in strutture composite con pellicola, carta o foglio di alluminio per fornire uno strato interno con un'eccellente sigillabilità a caldo o come strato di legame o innesto per promuovere l'adesione tra altri materiali, come il PE su un foglio di alluminio o il PET su nylon. Una termosaldatura ionomero/ionomero può essere staccabile se viene utilizzato PE, adiacente a uno degli strati ionomeri e sepolto nel laminato, ad esempio PET/PE/ionomero. Sono particolarmente utili in applicazioni in cui lo strato di sigillatura può essere contaminato, rendendo difficile fornire saldature a caldo resistenti, come nel confezionamento di carni lavorate. L'eccellente resistenza all'impatto e alla perforazione degli ionomeri, anche a basse temperature, è utile anche per il confezionamento di oggetti affilati come tagli di carne contenenti ossa (nonché per prodotti intrinsecamente affilati come i coltelli). Possiedono anche un'eccellente resistenza a oli e grassi: vengono quindi utilizzati quando i prodotti contengono oli essenziali, come nel confezionamento aseptico di succhi di frutta in cartoni e prodotti contenenti grassi, come snack in bustine. Un altro vantaggio è l'elevato assorbimento di infrarossi degli ionomeri, che consente processi di confezionamento termoretraibile più rapidi. D'altro canto, gli ionomeri sono materiali relativamente costosi

e hanno proprietà di barriera ai gas relativamente scarse. Sono disponibili per l'uso in estrusione convenzionale e coestrusione di film soffiati e fusi, e rivestimento per estrusione su apparecchiature progettate per la lavorazione del PE. Nel confezionamento alimentare, i film ionomerici, compresi i film coestrusi, sono utilizzati in laminazioni e rivestimenti per estrusione in tutti i principali tipi di imballaggio flessibile, come il confezionamento sottovuoto e MAP o lo strato interno di lattine composite di cartone, ad esempio foglio di alluminio/ionomero [2][6][8].

# Capitolo 3

## Normativa

### 3.1 Normativa proprietà topografiche

Uno degli aspetti di interesse di questo lavoro è l'analisi topografica delle pellicole in materiale polimerico. La topografia superficiale è definita come la struttura superficiale complessiva di un componente (ovvero tutte le caratteristiche della superficie trattate come un continuo di lunghezze d'onda spaziali). La topografia della superficie e le caratteristiche del materiale di un componente possono influenzare il modo in cui i fluidi interagiscono con il componente o l'aspetto e la sensazione al tatto del componente. La caratterizzazione della topografia superficiale è una branca complessa della metrologia con un'ampia gamma di parametri, e può essere ottenuta mediante la misurazione del profilo superficiale oppure tramite la misurazione del profilo areale. Una misurazione areale avrà maggiore significatività statistica rispetto a una misurazione equivalente di profilo, semplicemente perché contiene più punti dati e una mappa areale rappresenta meglio la superficie reale. La caratterizzazione del profilo è standardizzata da tempo, è relativamente semplice da applicare, è consolidata ed è ancora il metodo più utilizzato per la caratterizzazione delle superfici nell'industria manifatturiera, soprattutto per scopi di controllo di processo e qualità. Tuttavia, poiché l'industria manifatturiera utilizza sempre più metodi deterministici di strutturazione delle superfici per migliorare significativamente la funzionalità, l'efficienza e l'utilità dei componenti, i metodi di analisi areale stanno diventando sempre più comuni [9]. Esistono alcuni standard che trattano come questo processo può essere effettuato.

### 3.1.1 ISO 25178-2

La norma ISO 25178 tratta della caratterizzazione della tessitura superficiale in tre dimensioni. In particolare, la ISO 25178-2 si occupa di specificare i parametri per la determinazione della tessitura superficiale mediante metodi areali. La norma specifica numerose categorie di parametri utili a caratterizzare una superficie, ma quelli di interesse per questo lavoro sono i parametri di altezza, che permettono di concentrarsi sulle specifiche topografiche e morfologiche [10]. I parametri in questione sono:

- Altezza quadratica media ( $S_q$ ), la radice quadrata della media quadratica dei valori delle ordinate della superficie limitata dalla scala, ovvero la superficie da analizzare dopo essere stata sottoposta a operazioni di pre-processing come il filtraggio; rappresenta il valore quadratico medio delle deviazioni di superficie all'interno dell'area di campionamento. Viene rappresentata tramite la formula:

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{A} \iint z^2(x, y) dx dy}$$

dove  $A$  è il valore dell'area di valutazione e  $z$  è la distanza normale segnata tra la superficie di riferimento, una superficie che viene utilizzata come origine delle altezze per i parametri della texture della superficie ( $z = 0$ ), definita come la media delle altezze, e la superficie limitata dalla scala [9][10].

- Asimmetria ( $S_{sk}$ ), il quoziente del valore medio al cubo dei valori delle ordinate della superficie limitata dalla scala e del cubo di  $S_q$ . È adimensionale, può essere positivo o negativo e viene utilizzato per misurare la simmetria del profilo rispetto alla linea media. Se  $S_{sk}$  è positivo, il profilo avrà valli arrotondate e picchi acuti. Se  $S_{sk}$  è negativo, il profilo avrà picchi arrotondati e valli acuti. L'ultimo caso è quando  $S_{sk} = 0$ , che indica che il profilo è simmetrico rispetto alla linea media. Questo parametro non può distinguere se i picchi del profilo sono distribuiti uniformemente sopra o sotto il piano medio ed è fortemente influenzato da picchi isolati o valli isolate. L'asimmetria rappresenta il grado di distorsione, sia nella direzione verso l'alto che verso il basso di una cur-

va di distribuzione dell'ampiezza [9][10][11]. Viene rappresentata dalla formula:

$$S_{sk} = \frac{1}{S_q^3} \left[ \frac{1}{A} \iint z^3(x, y) dx dy \right]$$

- Curtosi (Sku), il quoziente del valore quartico medio dei valori delle ordinate della superficie limitata dalla scala e della quarta potenza di Sq. É adimensionale e sempre positivo. Descrive la nitidezza della densità di probabilità del profilo: se  $Sku < 3$  allora il profilo ha relativamente pochi picchi e valli. Al contrario per  $Sku > 3$ , il profilo ha molti picchi e valli. Infine per  $Sku = 3$ , la distribuzione dell'ampiezza della curva si dice distribuita normalmente. A differenza di Ssk, l'uso di questo parametro non solo rileva se i picchi del profilo sono distribuiti uniformemente, ma fornisce anche una misura della spigolosità dell'area. Una superficie spigolosa avrà un valore di curtosi elevato e una superficie irregolare avrà un valore di curtosi basso. I parametri Ssk e Sku possono essere meno stabili matematicamente rispetto ad altri parametri poiché utilizzano potenze di ordine elevato nelle loro equazioni, portando a una propagazione più rapida degli errori [9][10][11]. Viene rappresentata dalla formula:

$$S_{ku} = \frac{1}{S_q^4} \left[ \frac{1}{A} \iint z^4(x, y) dx dy \right]$$

- Altezza massima del picco (Sp), il valore dell'altezza massima del picco della superficie limitata dalla scala. Sp è sempre una quantità negativa, poiché la superficie di riferimento è sempre inferiore al picco più elevato [10].
- Profondità massima della fossa (Sv), il valore di profondità della fossa più grande della superficie limitata dalla scala. Sv è sempre una quantità positiva, poiché la superficie di riferimento è sempre più alta della fossa più profonda [10].
- Altezza massima (Sz), la somma del valore massimo dell'altezza del picco e del valore massimo della profondità della fossa della superficie limitata dalla scala. Il simbolo è Sz. I parametri di altezza massima (Sp, Sv e

Sz) devono essere utilizzati con cautela in quanto sono sensibili a picchi e buchi isolati che potrebbero non essere significativi. Tuttavia, Sz può essere pertinente su superfici che sono state filtrate con un filtro passa-basso per caratterizzare l'ampiezza dell'ondulazione sul pezzo in lavorazione. Inoltre, i parametri di altezza massima riusciranno a trovare condizioni insolite come un picco acuto o una bava sulla superficie che potrebbero essere indicative di materiale scadente o di una lavorazione scadente [9][10].

- Altezza media aritmetica (Sa), la media dei valori assoluti delle ordinate della superficie limitata dalla scala; rappresenta la media della deviazione assoluta delle irregolarità di rugosità dalla superficie di riferimento. I parametri Sa e Sq sono fortemente correlati tra loro: Sq ha una maggiore significatività statistica (è la deviazione standard) e spesso ha una base più fisica rispetto a Sa [9][10][11]. Viene rappresentata dalla formula:

$$S_a = \frac{1}{A} \iint |z(x, y)| dx dy$$

Ai parametri di altezza si aggiungono i parametri ibridi, i quali sono definiti nel seguente modo:

- Gradiente quadratico medio (Sdq), la radice quadrata del gradiente quadratico medio della superficie con scala limitata. Il parametro Sdq ha un valore positivo senza unità. Facoltativamente può essere espresso in  $[\mu\text{m}/\mu\text{m}]$  o  $[\mu\text{m}/\text{mm}]$  o anche come angolo calcolando l'arcotangente della formula. Il parametro Sdq è utile per valutare le superfici nelle applicazioni di sigillatura e per controllare l'aspetto cosmetico della superficie [9][10]. Viene rappresentato dalla formula:

$$S_{dq} = \sqrt{\frac{1}{A} \iint \left( \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)^2 \right) dx dy}$$

- Rapporto dell'area interfacciale sviluppata (Sdr), il rapporto tra l'incremento dell'area interfacciale della superficie limitata dalla scala e l'area di valutazione. Si calcola sommando l'area locale quando si segue la curvatura della superficie. Il parametro Sdr può essere fornito come nu-

mero positivo senza unità o come percentuale. Solitamente produrrà un valore di diverse percentuali (tipicamente tra 0 e 10%). Una superficie perfettamente piana e liscia avrebbe  $S_{dr} = 0\%$ . Il parametro  $S_{dr}$  è utilizzato come misura della complessità della superficie, specialmente nei confronti tra diverse fasi di elaborazione su una superficie, e può fornire correlazioni utili nelle applicazioni di adesione. Il parametro  $S_{dr}$  è fortemente influenzato dallo schema di campionamento (numero di punti e spaziatura negli assi x e y) [9][10]. Viene rappresentato dalla formula:

$$S_{dr} = \frac{1}{A} \iint \left( \sqrt{1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)^2} - 1 \right) dx dy$$

È importante ricordare che nella maggior parte delle pubblicazioni soltanto i parametri  $S_q$  e  $S_a$  sono considerati quando si intende caratterizzare la topografia di una superficie, mentre la normativa definisce che una caratterizzazione completa include un numero maggiore di parametri, in particolare quelli del secondo ordine ( $S_{ku}$  e  $S_{sk}$ ). In aggiunta, le pubblicazioni scientifiche compiono solitamente le proprie misure tramite il microscopio a forza atomica (AFM), senza riportare l'effetto della scala di misura, che può essere rilevante nel determinare i parametri; questa evidenza sarà invece oggetto di indagine di questo lavoro, in quanto le misure sono state compiute sia tramite microscopi a forza atomica che ottici, permettendo di valutare le differenze tra le due scale di misura.

### 3.1.2 ISO 25178-3

La norma ISO 25178-3 specifica l'operatore di specifica completo per la tessitura superficiale (superfici con scala limitata) mediante metodi areali. L'operatore di specifica completo è costituito da un set completo di operazioni di specifica non ambigue in un ordine non ambiguo. Per la texture superficiale areale, l'operatore di specifica completa definisce il tipo di superficie, il metodo di estrazione, il metodo di associazione e la filtrazione per la texture superficiale mediante metodi areali [12].

Per quanto riguarda la tipologia di superficie, la normativa stabilisce due diverse categorie a seconda delle operazioni di pre-processing e filtraggio che

vengono effettuate: la superficie SF e la superficie SL. La designazione S indica che le deviazioni superficiali a onde corte vengono eliminate da un filtro passa-basso, consentendo di eliminare il rumore a piccola scala e concentrarsi sulle componenti più significative. La designazione F indica che la forma nominale viene rimossa dal set di dati della superficie utilizzando la cosiddetta operazione F. Come impostazione predefinita, viene definita un'operazione F che esegue un adattamento totale dei minimi quadrati della forma nominale a priori (metodo di associazione). In casi individuali, come con superfici di forma libera o forme nominali sconosciute, è possibile utilizzare un filtro di forma, ad esempio un filtro di regressione di secondo ordine, per eliminare la forma nominale. La designazione L indica il filtraggio passa-alto della superficie. Ciò significa che le deviazioni superficiali a onde lunghe, come i componenti della deviazione di forma o dell'ondulazione, possono essere rimosse, permettendo di separarle da quelle legate alla rugosità. Una superficie SF comprende l'applicazione nell'ordine di un'operazione F e di un filtro S; una superficie SL aggiunge un filtro L alle operazioni già menzionate. Sono necessari due passaggi per applicare un'operazione di filtro. Il primo passaggio è scegliere un metodo di filtro adatto per un dato problema, e il secondo passaggio è scegliere il parametro di filtro appropriato per dividere i dati di misurazione nelle componenti di interesse su larga scala e su piccola scala. Entrambi i passaggi devono essere eseguiti con cura, perché una scelta inappropriata del metodo di filtro o del parametro di filtro può portare a risultati errati [9].

Proprio per tale ragione, la norma ISO 25178-3 definisce i valori di default per l'utilizzo dei filtri nella caratterizzazione delle superfici. In particolare, per il filtro S la normativa predispone delle tabelle in cui in base alla distanza massima di campionamento si stabilisce il cut-off, ossia il valore da utilizzare per filtrare la superficie. Per quanto riguarda una superficie meccanica, il cut-off è ottenuto quintuplicando la distanza massima di campionamento e arrotondando per eccesso al valore più vicino; per una superficie ottica, il procedimento è il medesimo con la differenza che il cut-off è ottenuto triplicando la distanza massima di campionamento. Per l'operazione F e il filtro L, il cut-off viene in genere scelto in modo da essere cinque volte la scala della struttura più grossolana di interesse [12].

## 3.2 Normativa migrazione

La migrazione è una proprietà di grande importanza in ambito alimentare: per garantire la sicurezza dei consumatori bisogna accertarsi che alcune sostanze non migrino negli alimenti in maniera eccessiva, causando potenzialmente dei danni alla salute. Questa materia è trattata sia tramite normativa che tramite regolamenti europei.

### 3.2.1 BS EN 1186 e BS EN 13130

Per quanto riguarda gli standard, le norme BS EN 1186 e BS EN 13130 trattano l'argomento specificatamente per i materiali polimerici mediante l'uso di simulanti alimentari, ovvero sostanze che imitano le caratteristiche degli alimenti. Benchè non siano norme ISO, la dicitura EN indica che sono recepite a livello europeo. La BS EN 1186 si occupa dei metodi con cui misurare la migrazione globale delle sostanze nell'alimento. La BS EN 1186-1 rappresenta una guida alla selezione delle condizioni e dei metodi di prova. Le altre parti della norma si differenziano per i simulanti alimentari utilizzati, per le condizioni di prova o per l'utilizzo di un particolare contenitore, in modo da verificare il comportamento dei simulanti a contatto con i materiali polimerici, la qualità del materiale polimerico e la sua idoneità al contatto con gli alimenti. La BS EN 13130 invece si focalizza sui test per sostanze chimiche particolari presenti nel materiale polimerico, piuttosto che sulla migrazione totale di tutte le sostanze. Similmente alla norma precedente, la BS EN 13130-1 rappresenta una guida ai metodi di prova e alla selezione delle condizioni di esposizione a simulanti alimentari. Le altre parti della BS EN 13130 si concentrano su una specifica sostanza (come gli additivi, i monomeri o altre sostanze chimiche) e sui limiti di migrazione per quella particolare sostanza; l'obiettivo è verificare che ogni sostanza specifica sia conforme ai limiti di legge stabiliti in materia di sicurezza alimentare. La BS EN 1186-1 e la BS EN 13130-1 dettagliano aspetti come i tipi di test disponibili, i tipi di simulanti disponibili in base a quale alimento si vuole simulare e come selezionarli correttamente, le condizioni in cui eseguire i test (temperatura e durata), quale apparecchiatura e campioni utilizzare nei test, come calcolare la quantità di materiale polimerico migrata nel simulante. Le condizioni del

test riflettono sempre rischi superiori a quelli reali; il principio dello scenario peggiore garantisce che l'applicazione del materiale polimerico sia sicura nelle reali condizioni di utilizzo [13][14].

### **3.2.2 Normative europee**

Passando ai regolamenti europei, Il Regolamento quadro (CE) n. 1935/2004 è la legislazione comunitaria di base che copre tutti i materiali e gli oggetti a contatto con gli alimenti e i requisiti di base per essi. La legislazione comunitaria sui materiali a contatto con gli alimenti copre i seguenti prodotti: materiali che sono già a contatto con gli alimenti, come l'imballaggio di alimenti preconfezionati; materiali che sono destinati a entrare in contatto con gli alimenti, come tazze, piatti, posate e imballaggi per alimenti non ancora in uso; materiali che possono ragionevolmente essere messi a contatto con gli alimenti, come le superfici dei tavoli nelle aree di preparazione degli alimenti o le pareti interne e i ripiani di un frigorifero; e materiali che possono ragionevolmente trasferire i loro costituenti agli alimenti, come una scatola di cartone attorno a un sacchetto di plastica di cereali [15]. Sono stabiliti quattro requisiti di base per garantire alimenti sicuri:

1. i materiali a contatto con gli alimenti non devono mettere in pericolo la salute umana;
2. i materiali a contatto con gli alimenti non devono modificare la composizione degli alimenti in modo inaccettabile;
3. i materiali a contatto con gli alimenti non devono modificare il sapore, l'odore o la consistenza degli alimenti.
4. i materiali a contatto con gli alimenti devono essere fabbricati secondo le buone pratiche di fabbricazione (GMP).

Il Regolamento quadro autorizza la Commissione Europea a stabilire requisiti per materiali specifici, e tali requisiti sono specifiche delle norme generali del Regolamento. È questo il caso dei polimeri: il Regolamento EU/10/2011 tratta dei materiali e degli oggetti di materiale polimerico destinati a entrare in contatto con gli alimenti. I requisiti legali dettagliati inclusi in EU/10/2011

si riferiscono principalmente alla composizione chimica dei materiali, in conformità con l'elenco delle sostanze consentite per l'uso nella fabbricazione di materie polimeriche (sostanze consentite per l'uso nella fabbricazione di FCM in materiale polimerico, le sostanze sono incluse nell'allegato e hanno un numero), limiti di migrazione complessiva e specifica e informazioni dettagliate riguardanti il processo di fabbricazione delle sostanze. EU/10/2011 copre materiali indiretti, materiali finiti e strati di materiale polimerico in un materiale multistrato multimateriale (MMML) o articolo [16].

I principi generali stabiliti nel Regolamento quadro sono quelli di inerzia e sicurezza. Questi principi sono interpretati nella legislazione specifica sui materiali polimerici a contatto con gli alimenti come segue. Il principio di inerzia è tradotto in un limite di migrazione globale (OML). L'OML è fissato a 60 milligrammi per chilogrammo di alimento (mg/kg di alimento). Inoltre, è necessario garantire che una sostanza che migra dal materiale a contatto con gli alimenti non presenti una funzione tecnologica nell'alimento (a meno che non faccia parte di un materiale attivo). Ciò può verificarsi se la sostanza utilizzata nei materiali a contatto con gli alimenti è allo stesso tempo un additivo alimentare autorizzato, ad esempio, antiossidante o conservante. In questo caso, il limite di migrazione è definito dalla quantità di sostanza che non presenta una funzione tecnologica nell'alimento, a condizione che non venga superato alcun limite sulla quantità di additivo alimentare consentito nell'alimento. Il principio di sicurezza si traduce in un'autorizzazione specifica delle sostanze che vengono utilizzate per la fabbricazione di materiali polimerici dopo la loro valutazione tossicologica favorevole da parte dell'Autorità europea per la sicurezza alimentare. Se necessario per la sicurezza di un materiale, vengono stabiliti limiti di migrazione specifica (SML). L'SML viene stabilito individualmente e si basa sulla valutazione tossicologica della sostanza. La dose giornaliera tollerabile (TDI) di una sostanza espressa in mg/kg di peso corporeo viene tradotta in un SML basato su un sistema convenzionale. Questo sistema presuppone che 1 kg di cibo venga consumato ogni giorno da una persona di 60 kg. Questo 1 kg di cibo è confezionato in un materiale polimerico che rilascia la sostanza al livello della TDI. Nei casi in cui viene fornito solo un set di dati limitato per la valutazione tossicologica che non consente di stabilire la TDI, vengono stabiliti limiti di migrazione

specifica come segue. Se la sostanza risulta non cancerogena, mutagena o tossica per la riproduzione sulla base di tre test in vitro, viene stabilito un limite di migrazione specifica di 50 mg/kg di cibo. Se, inoltre, la sostanza non è tossica in uno studio di 90 giorni e non è probabile che si accumuli nel corpo umano, viene stabilito un limite di migrazione specifica di 5 mg/kg di cibo. La migrazione di una o più sostanze singole non può superare il limite di migrazione globale di 60 mg/kg di alimento [15][16].

La metodologia di test dettagliata è descritta nella serie di BS EN 1186 per la migrazione globale e nella serie BS EN 13130 per la migrazione specifica, di cui si è precedentemente trattato. Sebbene i risultati della conformità del livello di migrazione siano determinati sperimentalmente, si possono utilizzare i cosiddetti modelli di migrazione. Si basano su modelli matematici di diffusione e prove scientifiche, ma sono progettati in modo tale da indicare un valore più alto rispetto alla realtà. Questa possibilità è anche stabilita in EU/10/2011. In ogni caso in cui il modello di migrazione mostri un risultato superiore al limite riconosciuto di migrazione complessiva, tale risultato dovrebbe essere confermato da test di laboratorio tradizionali con l'uso di simulanti [16].

### **3.3 Normativa permeabilità**

La permeabilità è un parametro cruciale nella progettazione degli imballaggi alimentari: una permeabilità inadeguata può influenzare negativamente la qualità del prodotto alimentare, rendendo essenziale la scelta di materiali con proprietà barriera adeguate alle specifiche esigenze del prodotto. Per la permeabilità dei film in materiale polimerico esistono degli standard dedicati.

#### **3.3.1 ISO 15105**

La norma ISO 15105 si occupa della determinazione del tasso di trasmissione dei gas nelle pellicole in materiale polimerico. È divisa in due parti: la prima parte tratta dei metodi di pressione differenziale, mentre la seconda dei metodi isobarici. Nella prima parte sono descritti due metodi che differiscono per lo strumento utilizzato per la rilevazione: un metodo utilizza un sensore di pressione, l'altro un gascromatografo. Per ogni metodo vengono riportati

l'apparecchiatura da utilizzare nel test (tra cui il gas stesso), le condizioni in cui eseguire il test, la procedura da seguire e come determinare il tasso di trasmissione del gas. In entrambi i metodi il principio è quello in cui un campione di prova viene montato in una cella di trasmissione del gas in modo da formare una barriera sigillata tra due camere. La camera a pressione inferiore viene evacuata, seguita dall'evacuazione della camera a pressione superiore. Un gas viene introdotto nella camera a pressione superiore evacuata e permea nella camera a pressione inferiore. La quantità di gas che permea attraverso il campione è determinata dall'aumento della pressione sul lato a pressione inferiore o dalla gascromatografia [17].

Passando alla seconda parte, viene specificato un metodo per la determinazione del tasso di trasmissione del gas in condizioni isobariche. Due esempi specifici, attualmente in uso, del metodo sono descritti negli allegati: un metodo utilizza un sensore coulometrico, l'altro un gascromatografo. Il principio generale presenta un campione di prova che viene montato in una cella di trasmissione del gas in modo da formare una barriera sigillata tra due camere. Una camera viene lentamente spazzata con un gas vettore. La seconda camera viene alimentata con il gas di prova. La pressione totale è identica (atmosferica) in ciascuna camera ma, poiché la pressione parziale del gas di prova è più alta nella seconda camera, il gas di prova permea attraverso la barriera nel gas vettore nella prima camera. Il gas di prova che permea attraverso il campione viene trasportato dal gas vettore a un sensore la cui natura dipenderà dal materiale in prova e dal gas di prova utilizzato. Nella parte generale della prova vengono dettagliati aspetti come i campioni di prova, la temperatura di condizionamento e di prova, l'apparecchiatura da utilizzare, le condizioni di diffusione dei gas di prova e di trasporto e una procedura generale per il test. Negli allegati dedicati agli esempi specifici, sono invece trattate parti come la caratterizzazione dei gas di prova e di trasporto, la calibrazione dello strumento e l'espressione dei risultati, oltre ad un approfondimento sulla procedura da seguire [18].

### 3.3.2 ISO 15106

La norma ISO 15106 tratta la determinazione del tasso di trasmissione del vapore acqueo nelle pellicole in materiale polimerico. È divisa in sette parti, con ognuna che tratta un metodo diverso di rilevazione: metodo del sensore di rilevamento dell'umidità (15106-1), metodo del sensore di rilevamento a infrarossi (15106-2), metodo del sensore di rilevamento elettrolitico (15106-3), metodo di rilevamento del sensore gascromatografico (15106-4), metodo del sensore di pressione (15106-5), metodo dello spettrometro di massa a ionizzazione a pressione atmosferica (15106-6), metodo di corrosione del calcio (15106-7). Ogni metodo presenta un principio diverso come mostrato nella Tabella 3.1.

Tabella 3.1: Principi ISO 15106.

<b>Norma</b>	<b>Principio</b>
ISO 15106-1	Una camera asciutta, a una specifica umidità relativa, è separata da una camera umida, in cui l'atmosfera è satura di vapore acqueo a una temperatura nota, da un foglio del materiale da testare. La variazione di umidità provocata dal vapore acqueo trasmesso attraverso il campione viene rilevata da un sensore di umidità in grado di fornire un segnale di uscita elettrico che è una misura dell'umidità relativa nella camera asciutta. Il tempo impiegato dall'umidità per aumentare di una determinata quantità viene misurato e convertito in una velocità di trasmissione del vapore acqueo [19].
ISO 15106-2	Una camera asciutta, a una specifica umidità relativa, è separata da una camera umida, in cui l'atmosfera è satura di vapore acqueo a una temperatura nota, da un foglio del materiale da testare. La variazione di umidità provocata dal vapore acqueo trasmesso attraverso il campione viene rilevata da un sensore a infrarossi in grado di fornire un segnale di uscita elettrico che è una misura dell'umidità relativa nella camera asciutta. Il tempo impiegato dall'umidità per aumentare di una determinata quantità viene misurato e convertito in una velocità di trasmissione del vapore acqueo [20].

<b>Norma</b>	<b>Principio</b>
ISO 15106-3	<p>La cella di trasmissione del gas è progettata in modo tale che, con il campione di prova inserito, sia divisa in una camera asciutta e una camera a umidità controllata. Il lato asciutto del campione viene spazzato da un flusso di gas vettore asciutto e il vapore acqueo che permea attraverso il campione dalla camera a umidità controllata viene trasportato dal gas vettore in una cella elettrolitica. Questa cella contiene due elettrodi a filo a spirale, rivestiti con uno strato sottile di pentossido di fosforo, montati sulla parete interna di un capillare di vetro. Il gas vettore viene fatto passare attraverso il capillare dove l'umidità che contiene viene assorbita quantitativamente dal pentossido di fosforo e decomposta elettroliticamente in idrogeno e ossigeno mediante l'applicazione di una tensione continua di circa 70 V agli elettrodi. La massa dell'umidità che permea attraverso il campione e viene decomposta per unità di tempo viene calcolata dalla corrente elettrolitica richiesta [21].</p>
ISO 15106-4	<p>Una camera asciutta, evacuata da una pompa a vuoto, è separata da una camera umida, in cui l'umidità relativa di un flusso di gas è controllata a un livello specificato, da un campione di prova. Il vapore acqueo trasmesso attraverso il campione viene raccolto in un circuito di campionamento per un certo periodo di tempo. La massa assoluta dell'acqua raccolta viene misurata utilizzando un gascromatografo. La velocità di trasmissione del vapore acqueo viene quindi calcolata dalla massa di vapore acqueo trasmesso, dal periodo di tempo e dall'area di trasmissione del campione [22].</p>
ISO 15106-5	<p>Un campione di prova è montato in una cella di trasmissione formando una barriera sigillata tra due camere. La camera a monte è solitamente il lato ad alta pressione e la camera a valle è solitamente il lato a bassa pressione. La camera a valle e la camera a monte vengono evacuate dopo aver introdotto il campione di prova nella cella di trasmissione. Dopo l'evacuazione, il vapore acqueo viene introdotto nella camera a monte. Il vapore acqueo permea dalla camera a monte alla camera a valle. La quantità di vapore acqueo che permea attraverso il campione di prova è determinata dall'aumento della pressione nella camera a valle [23].</p>

Norma	Principio
ISO 15106-6	<p>La cella di trasmissione del gas è progettata in modo tale che, con il campione di prova inserito, sia divisa in una camera asciutta e una camera umida. Il lato asciutto del campione viene spazzato da un flusso di gas vettore secco come azoto o argon, e il vapore acqueo che permea attraverso il campione dalla camera umida viene trasportato dal gas vettore in uno spettrometro di massa a ionizzazione a pressione atmosferica. Questo sensore contiene una regione di formazione di ioni vicino alla pressione atmosferica e una regione di analisi di massa in ultra-alto vuoto. Il gas vettore con l'umidità viene introdotto nella regione di formazione di ioni dove il gas vettore viene ionizzato come ioni primari da sorgenti di ioni a scarica corona, quindi viene prodotta una reazione ione-molecola tra gli ioni primari e le molecole d'acqua contenute nel gas vettore e le molecole d'acqua vengono ionizzate. Queste molecole d'acqua ionizzate vengono immerse nella regione di analisi di massa. Il contenuto di vapore acqueo nell'intervallo tra parti per trilione e parti per miliardo nel gas di trasporto può essere rilevato come intensità ionica del numero di massa (<math>m/z</math>) di specie ioniche. Questi sono prodotti dalla ionizzazione dell'acqua nella sorgente ionica e determinati utilizzando una curva di calibrazione. La massa del vapore acqueo che permea attraverso il campione per unità di tempo è calcolata dall'intensità ionica delle molecole d'acqua [24].</p>
ISO 15106-7	<p>Il metodo di prova del calcio si basa sulla misurazione della velocità di reazione tra calcio metallico e acqua. Una pellicola di calcio viene depositata su un campione di prova o su un vetrino e sigillata o incapsulata secondo una delle tre procedure descritte negli allegati. La velocità di trasmissione del vapore acqueo viene determinata dal cambiamento delle proprietà della pellicola di calcio dopo l'esposizione in una camera ambientale come descritto negli allegati [25].</p>

Per ogni parte della 15106, vengono inoltre dettagliati aspetti come i campioni di prova da utilizzare, le condizioni di prova, l'apparecchiatura, la procedura da seguire e come calcolare il tasso di trasmissione del vapore acqueo.

# Capitolo 4

## Analisi sperimentale

### 4.1 Metodologia sperimentale

L'obiettivo della parte sperimentale è quello di verificare la topografia di alcune pellicole in materiale polimerico, e confrontare i risultati ottenuti con le indicazioni della letteratura riguardo anche la correlazione con la permeabilità. Per fare ciò si è ricorso a vari strumenti di misura, tecniche di pre-processing e di analisi dei risultati.

Come campioni di prova, sono state utilizzate delle pellicole Conad e Dompok, realizzate in Polivinilcloruro (PVC), e Aromata, realizzate in Polietilene (PE). Per ciascuna tipologia di pellicola sono stati analizzati due lotti differenti; per ogni lotto sono stati effettuati diversi montaggi del campione e per ogni montaggio sono state effettuate diverse misure in punti diversi della pellicola. Le pellicole sono state montate su un supporto di forma circolare in silicio, in modo da stabilizzare il campione e ottenere una tiratura del film tale da avere delle misure significative. Le misure di topografia sono state realizzate sia tramite un microscopio ottico modello Sensofar SNeox che tramite un microscopio a forza atomica modello Tosca400 Anton Paar nella sala metrologica del MInd4Lab, permettendo così di apprezzare la differenze presenti tra le due scale di misura. Degli esempi delle misure sono presenti in Figura 4.1 e in Figura 4.2.

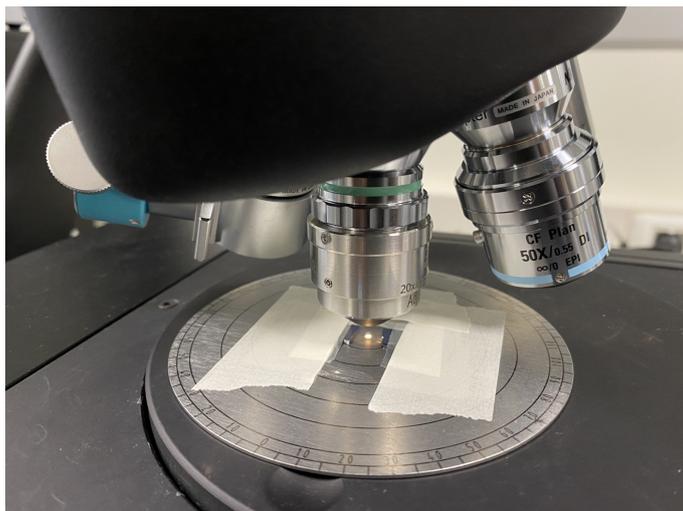


Figura 4.1: Esempio montaggio per misura con microscopio ottico.

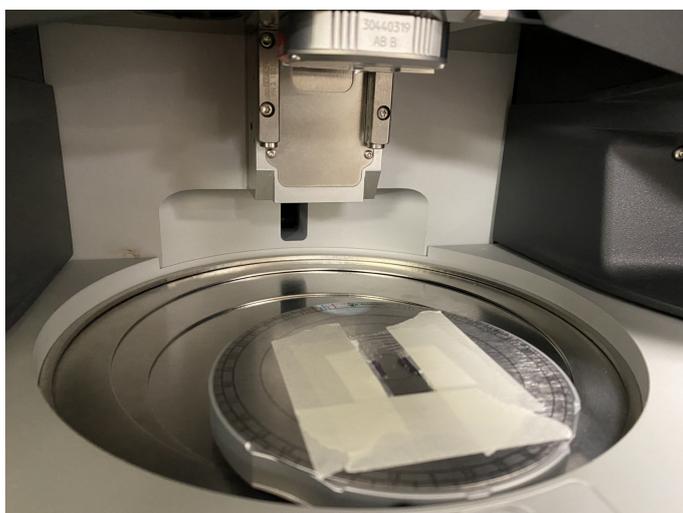


Figura 4.2: Esempio montaggio per misura con microscopio a forza atomica.

Una volta ottenute le misure, queste sono state processate mediante il software MountainsLab®, seguendo la normativa ISO 25178-3 descritta precedentemente, con l'obiettivo di ottenere una misura di maggior valore e facilmente analizzabile. Partendo dalle misure effettuate tramite microscopio ottico, si è consultato la identity card in modo da individuare il valore della spaziatura per questo tipo di misure, da cui poi trovare il cut-off dei filtri da applicare. A seguire si è rimossa la forma tramite un'operazione di livellamento compiuta con il metodo dei minimi quadrati. A questo punto è stato applicato un filtro S con valore di cut-off di 2,500  $\mu\text{m}$ ; in conclusione è stato applicato un filtro L con valore di cut-off di 250  $\mu\text{m}$ . In Figura 4.3 è riportata la identity card

per le misure ottiche e in Figura 4.4 un esempio di misura ottica processata, ossia la superficie SL ottenuta.

Carta d'identità			
Nome:	Conad_28114925_1 > Canale topografico		
Tipo di studiabile:	Superficie		
<b>Asse: X</b>			
Lunghezza:	844.4	$\mu\text{m}$	
Dimensione:	1224	punti	
Spaziatura:	0.6904	$\mu\text{m}$	
Offset:	-2138	$\mu\text{m}$	
<b>Asse: Y</b>			
Lunghezza:	706.3	$\mu\text{m}$	
Dimensione:	1024	punti	
Spaziatura:	0.6904	$\mu\text{m}$	
Offset:	-17761	$\mu\text{m}$	
<b>Asse: Z</b>			
Tipo di canale:	Topografia		
Lunghezza:	10.92	$\mu\text{m}$	
Min:	-35071	$\mu\text{m}$	
Max:	-35060	$\mu\text{m}$	
Dimensione:	10918076	Cifre	
Spaziatura:	0.0010	nm	

Figura 4.3: Identity card misure ottiche.

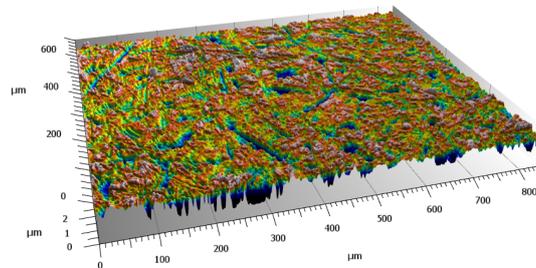


Figura 4.4: Esempio superficie SL misure ottiche.

Passando alle misure ottenute tramite microscopio a forza atomica, come primo passaggio si è consultato la identity card per ottenere il valore della spaziatura da cui dedurre il cut-off dei filtri. In seguito è stata rimossa la forma mediante un livellamento della superficie linea per linea, a differenza delle misure precedenti. Successivamente è stato applicato un filtro S con valore di cut-off di  $0,250 \mu\text{m}$ ; infine è stato applicato un filtro L con valore di cut-off di  $8 \mu\text{m}$ . In Figura 4.5 è riportata la identity card per le misure

a forza atomica e in Figura 4.6 un esempio di superficie SL di una misura a forza atomica.

Carta d'identità			
Nome:	100823_1_1 > Heigh...aussiano, 8.000 $\mu\text{m}$ )		
Tipo di studiabile:	Superficie		
<b>Asse:</b>	<b>X</b>		
Lunghezza:	10.00	$\mu\text{m}$	
Dimensione:	200	punti	
Spaziatura:	50.25	nm	
Offset:	0.000	$\mu\text{m}$	
<b>Asse:</b>	<b>Y</b>		
Lunghezza:	10.00	$\mu\text{m}$	
Dimensione:	200	punti	
Spaziatura:	50.25	nm	
Offset:	-10.0	$\mu\text{m}$	
<b>Asse:</b>	<b>Z</b>		
Tipo di canale:	Topografia		
Lunghezza:	5.605	nm	
Min:	-4.081	nm	
Max:	1.524	nm	
Dimensione:	56047	Cifre	
Spaziatura:	0.1000	pm	

Figura 4.5: Identity card misure a forza atomica.

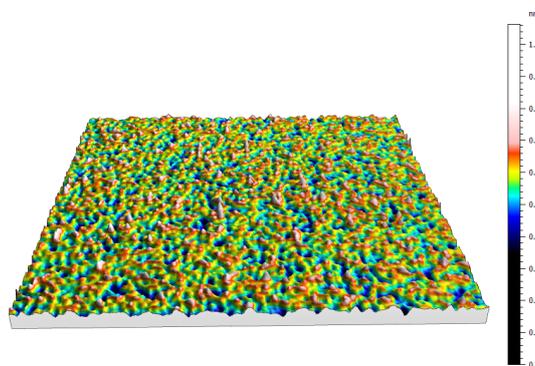


Figura 4.6: Esempio superficie SL misure a forza atomica.

Dopo che sono state eseguite le operazioni di pre-processing, per caratterizzare la superficie sono stati estratti i seguenti parametri, ognuno dei quali dettagliato nella ISO 25178-2 precedentemente descritta: Altezza quadratica media ( $S_q$ ), Profondità massima della fossa ( $S_v$ ), Altezza massima ( $S_z$ ), Altezza media aritmetica ( $S_a$ ), Gradiente quadratico medio ( $S_dq$ ), Rapporto area interfacciale sviluppata ( $S_{dr}$ ). Questi parametri sono stati estratti per ciascuna misura di entrambe le tipologie.

### 4.1.1 Metodologia statistica

Ottenuti tutti i parametri, questi sono stati utilizzati per effettuare un'analisi statistica mediante una metodologia nota come Analisi della varianza (ANOVA), che viene utilizzata per valutare se dei fattori possano influenzare o meno la variabilità totale dei dati, distinguendoli dall'errore aleatorio. Viene eseguita in questo lavoro mediante il software apposito Minitab. L'ANOVA consiste in un test statistico in cui l'ipotesi nulla è l'uguaglianza della media delle popolazioni sottoposte a un determinato fattore, ossia:

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_k$$

Per effettuare l'ANOVA sono effettuate delle assunzioni:

- I dati relativi a ogni popolazione possono essere considerati come delle determinazioni delle variabili casuali indipendenti  $Y_i$ , con  $i = 1, 2, \dots, k$  [26].
- si assume che la distribuzione di queste variabili casuali sia normale con varianza  $\sigma^2$  comune per le distribuzioni relative alle  $k$  popolazioni, ossia  $Y_i \sim N(\mu_i, \sigma)$  [26].

La variabilità totale viene scomposta in due componenti, una legata a differenze reali tra i dati ( $SSb$ ) con numero  $k - 1$  di gradi di libertà e l'altra ad effetti aleatori ( $SSw$ ) con numero  $k(n - 1)$  di gradi di libertà. Dividendo ognuna delle varianze per il proprio numero di gradi di libertà si ottengono i quadrati medi  $MSb$  e  $MSw$ . Quest'ultimo fornisce una stima corretta della varianza comune  $\sigma^2$  delle popolazioni da cui provengono i  $k$  campioni; questo è vero anche per  $MSb$  soltanto se è vera l'ipotesi nulla  $H_0$ . Confrontando quindi le due stime si possono trarre delle conclusioni sulla veridicità dell'ipotesi nulla, poichè il loro rapporto  $f_{\text{calc}} = MSb/MSw$  segue una distribuzione F di Fisher con  $k - 1$  e  $k(n - 1)$  gradi di libertà: se il numeratore è più grande del denominatore, l'ipotesi nulla è falsa in quanto la stima di  $\sigma^2$  ottenuta al numeratore risulta gonfiata dalla variabilità indotta dal fattore. Di conseguenza, se  $f_{\text{calc}}$  è minore del valore  $f_{k-1, k(n-1), 1-\alpha}$  ricavato dalle tavole, si conclude che l'ipotesi nulla non può essere rifiutata e che il fattore non è significativo con un determinato grado di fiducia (quello a cui è stato eseguito il test), e che

quindi le differenze presenti tra le popolazioni sono attribuibili al caso; in caso contrario, l'ipotesi nulla va rifiutata, e si ammette l'esistenza di differenze sistematiche determinate dal fattore in analisi. Per facilitare la comprensione dell'ANOVA viene solitamente riportato nell'output anche il p-value del test: rappresenta la probabilità che, supposta vera l'ipotesi nulla, si ottengano risultati maggiori o uguali di osservati durante il test. Il p-value va confrontato con il livello di significatività a cui il test è stato svolto: se è maggiore l'ipotesi nulla non può essere rifiutata, in caso contrario si rifiuta perchè la probabilità è talmente bassa da indicare delle differenze statisticamente significative nei dati [26].

Un ultimo parametro che è utile considerare nell'ambito dell'ANOVA è  $R^2$ , ossia l'indice di determinazione multipla: rappresenta la frazione della variabilità totale dei dati sperimentali spiegata dal modello, ed è utilizzato per valutare la bontà del modello stesso grazie all'applicazione dell'Analisi della varianza nei modelli di regressione.  $R^2$  è un indice normalizzato, esprimibile con la formula:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

Il numeratore è una misura della variazione delle risposte previste mediante il modello assunto rispetto alla media delle risposte sperimentali, per cui una variazione attribuibile alla retta di regressione; il denominatore è una misura della variazione totale delle risposte osservate rispetto alla loro media. Si deduce che il denominatore è il valore massimo che può assumere il numeratore e quindi  $R^2$  è compreso tra 0 e 1. Quando  $R^2$  vale 0 la retta di regressione non ha alcuna capacità interpretativa; al contrario quando vale 1 la variazione imputabile alla retta di regressione coincide con la variabilità totale (caso che non è mai riscontrato). Più l'indice si avvicina a 1 e più il modello è considerato buono ad interpretare la situazione in atto [26].

Il problema che caratterizza  $R^2$  è la sua tendenza ad aumentare quando vengono introdotti più predittori e quindi più fattori all'interno del modello, anche se tutti o in parte non fossero significativi. In questi casi si utilizza l' $R^2_{Adjusted}$ , che tiene conto anche del numero di predittori presenti. La sua

formula è:

$$R_{\text{Adj}}^2 = 1 - \frac{\text{MSE}_{\text{err}}}{\frac{\text{SSTot}}{(n-1)}}$$

Il numeratore è rappresentato dai quadrati medi degli errori, mentre il denominatore dal rapporto tra la somma dei quadrati totali e il numero totale di osservazioni meno uno [26].

## 4.2 Analisi dei risultati

In questo lavoro la variabile dipendente è rappresentata dai parametri utilizzati per descrivere la superficie elencati in precedenza, ognuno dei quali considerato separatamente: il software Minitab permette di inserire più variabili ed eseguire un'ANOVA per ognuna di esse, valutando l'influenza di uno o più fattori sulla variabile. I fattori in questo caso sono lo strumento di misura, il montaggio, il materiale, il produttore e il lotto. Alcuni di questi fattori sono annidati tra loro: in particolare, il produttore è annidato nel materiale e il lotto è annidato sia nel produttore che nel materiale. Sono state considerate anche le interazioni tra i vari fattori, ovvero il fatto che la risposta di una variabile ad un fattore possa essere influenzata da un altro fattore. Tutti i test sono stati realizzati con un livello di significatività del 5%.

### 4.2.1 Analisi complessiva

Considerando sia le misure realizzate tramite microscopio ottico che quelle realizzate tramite microscopio a forza atomica, la prima evidenza da sottolineare è la differenza presente nelle misurazioni tra le due scale di misura utilizzate: con riferimento ai soli parametri dimensionali, le misure effettuate tramite microscopio ottico si attestano nell'ordine di misura dei micrometri, mentre quelle effettuate tramite microscopio a forza atomica in quello dei nanometri, con una differenza quindi di tre ordini di grandezza. Per i parametri adimensionali (Sdq) o percentuali (Sdr) la differenza oscilla tra uno e due ordini di grandezza. Questi dati evidenziano l'importanza della scelta dello strumento e di conseguenza della scala di misura quando si intendono effettuare delle prove sperimentali, selezionando quello più adatto ai propri scopi, poichè ciò può influenzare notevolmente i risultati delle prove stesse e

le conclusioni che se ne traggono.

Passando ai risultati dell'analisi della varianza prendendo in considerazione tutti i tipi di misura, essi sono mostrati sotto forma di p-value in Tabella 4.1 e di  $R^2$  e  $R^2 Adjusted$  in Tabella 4.2.

Fattore	Sq	Sv	Sz	Sa	Sdq	Sdr
<b>Strumento di misura</b>	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
<b>Montaggio</b>	0.522	0.298	0.173	0.456	0.125	0.160
<b>Materiale</b>	0.615	0.553	0.814	0.568	0.125	0.116
<b>Strumento*Montaggio</b>	0.248	0.050	0.066	0.206	0.097	0.139
<b>Strumento*Materiale</b>	0.615	0.553	0.814	0.568	0.162	0.135
<b>Montaggio*Materiale</b>	0.177	0.015	0.249	0.177	0.588	0.821
<b>Produttore</b>	0.177	0.003	0.066	0.217	0.224	0.239
<b>Strumento*Produttore</b>	0.177	0.003	0.066	0.217	0.225	0.240
<b>Montaggio*Produttore</b>	0.036	0.003	0.008	0.036	0.010	0.015
<b>Lotto</b>	0.650	0.975	0.838	0.555	0.616	0.620
<b>Strumento*Lotto</b>	0.650	0.975	0.838	0.555	0.606	0.618
<b>Montaggio*Lotto</b>	0.096	0.216	0.212	0.137	0.376	0.413

Tabella 4.1: Risultati ANOVA complessivi con p-value.

Indice	Sq	Sv	Sz	Sa	Sdq	Sdr
$R^2$	67.92%	70.24%	64.01%	68.50%	60.77%	56.96%
$R^2 Adjusted$	57.02%	60.13%	51.79%	57.80%	47.45%	42.35%

Tabella 4.2: Risultati ANOVA complessivi con  $R^2$ .

Si nota che lo strumento di misura è altamente significativo per ciascuno dei parametri, confermando così le impressioni precedenti riguardo all'importanza della scelta della scala di misura nelle analisi sperimentali di questo tipo: lo strumento di misura influenza notevolmente i risultati ottenuti e le valutazioni che si possono compiere in merito alla caratterizzazione di una superficie, e di conseguenza è fondamentale selezionare quello più adatto ai propri intenti. L'unico altro fattore che risulta significativo per tutti i parametri è l'interazione tra il montaggio e il produttore, che indica una certa influenza del

montaggio stesso e quindi delle condizioni in cui l'analisi è stata svolta, in particolare abbinato al produttore e di conseguenza indirettamente al materiale. Inoltre vi sono alcuni fattori come il produttore, l'interazione tra il montaggio e il materiale e quella tra lo strumento di misura e il produttore che sono significativi esclusivamente per il parametro Sv: il risultato sta ad indicare un maggiore grado di influenza a cui è suscettibile il parametro in queste condizioni di prova, proveniente da più fattori.

L' $R^2$  per queste analisi si assesta tra il 60 e il 70%, mentre l' $R^2 Adjusted$  oscilla tra il 50 e il 60%, valori che mostrano una discreta capacità da parte del modello di regressione di interpretare la variabilità totale dei dati sperimentali.

#### 4.2.2 Analisi misure ottiche

Passando a considerare soltanto le misure realizzate tramite microscopio ottico, in Tabella 4.3 sono mostrati i risultati dell'Analisi della varianza, in cui in questo caso manca lo strumento di misura come fattore, mentre in Tabella 4.4 i risultati dell' $R^2$  e dell' $R^2 Adjusted$ .

Fattore	Sq	Sv	Sz	Sa	Sdq	Sdr
Montaggio	0.486	0.211	0.141	0.423	0.135	0.167
Materiale	0.584	0.472	0.796	0.539	0.126	0.116
Montaggio*Materiale	0.146	0.005	0.210	0.151	0.492	0.763
Produttore	0.146	0.001	0.049	0.187	0.202	0.225
Montaggio*Produttore	0.027	0.001	0.005	0.028	0.009	0.015
Lotto	0.583	0.955	0.793	0.492	0.565	0.587
Montaggio*Lotto	0.070	0.103	0.158	0.107	0.346	0.390

Tabella 4.3: Risultati ANOVA misure ottiche con p-value.

Indice	Sq	Sv	Sz	Sa	Sdq	Sdr
$R^2$	47.89%	68.57%	52.36%	46.78%	47.82%	44.05%
$R^2 Adjusted$	24.00%	54.17%	30.52%	22.38%	23.91%	18.41%

Tabella 4.4: Risultati ANOVA misure ottiche con  $R^2$ .

Osservando i risultati, l'unico fattore significativo per tutti i parametri è l'interazione tra il montaggio e il produttore, come nel caso precedente: medesime sono le considerazioni da effettuare per questo caso sull'influenza del montaggio sulla variabilità dei dati in questa analisi. Anche in questo caso, alcuni fattori come il produttore e l'interazione tra il montaggio e il materiale sono significativi per il parametro Sv, con la differenza che il produttore è significativo anche per il parametro Sz: questo risultato potrebbe indicare un'influenza del produttore nella formazione di picchi o valli sulla superficie delle pellicole. L' $R^2$  per queste analisi è nella maggior parte dei casi intorno al 50%, mentre l' $R^2_{Adjusted}$  si attesta spesso al 25% circa; ciò sta ad indicare una capacità di interpretare la variabilità totale dei dati inferiore al caso precedente e di conseguenza non del tutto adeguata.

Per il caso in questione sono stati realizzati dei grafici in cui sono riportati gli effetti principali e gli effetti di interazione. Da Figura 4.7 a Figura 4.12 sono rappresentati gli effetti principali, mentre da Figura 4.13 a Figura 4.18 gli effetti di interazione.

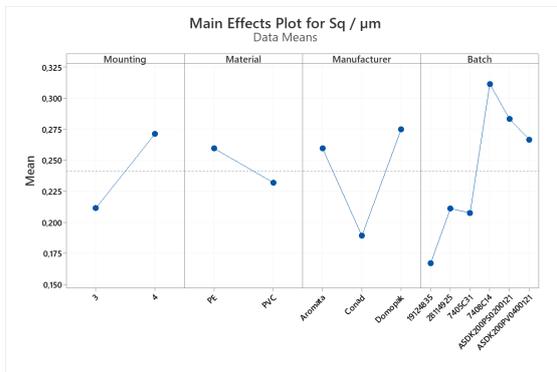


Figura 4.7: Main effect plot misure ottiche parametro Sq.

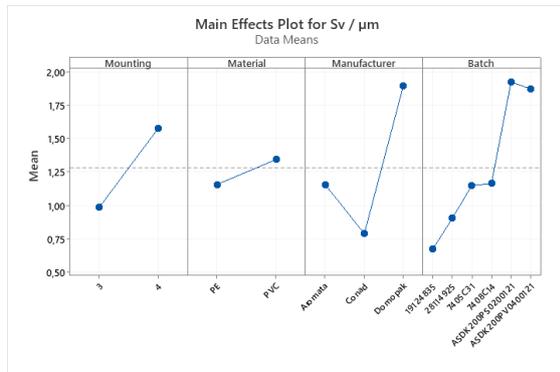


Figura 4.8: Main effect plot misure ottiche parametro Sv.

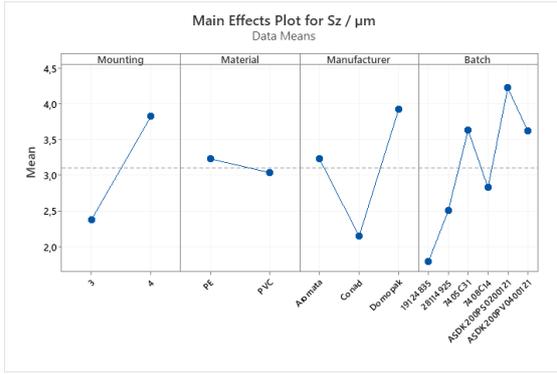


Figura 4.9: Main effect plot misure ottiche parametro Sz.

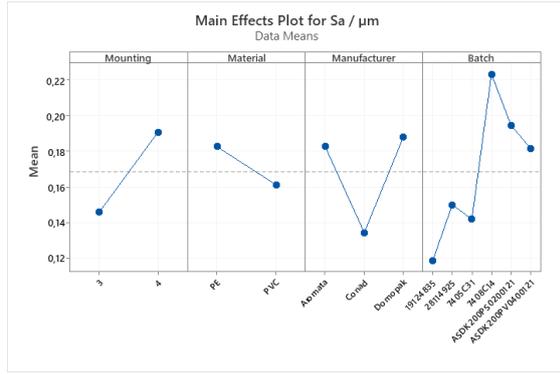


Figura 4.10: Main effect plot misure ottiche parametro Sa.

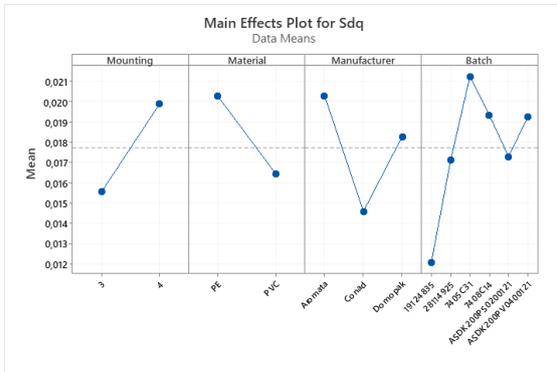


Figura 4.11: Main effect plot misure ottiche parametro Sdq.

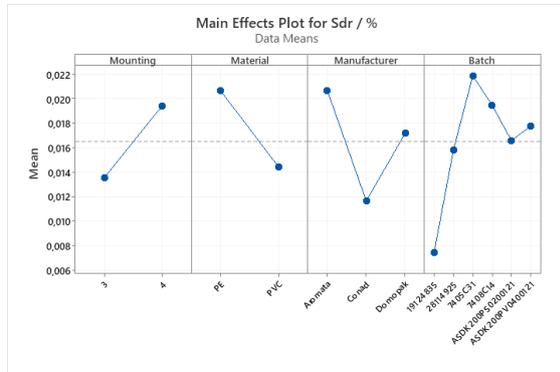


Figura 4.12: Main effect plot misure ottiche parametro Sdr.

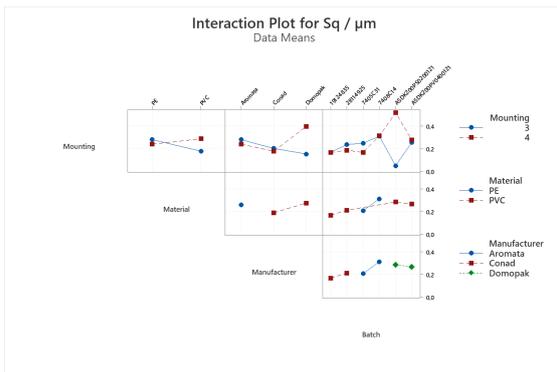


Figura 4.13: Interaction plot misure ottiche parametro Sq.

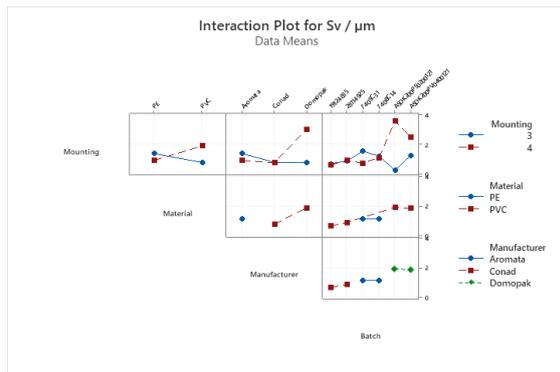


Figura 4.14: Interaction plot misure ottiche parametro Sv.

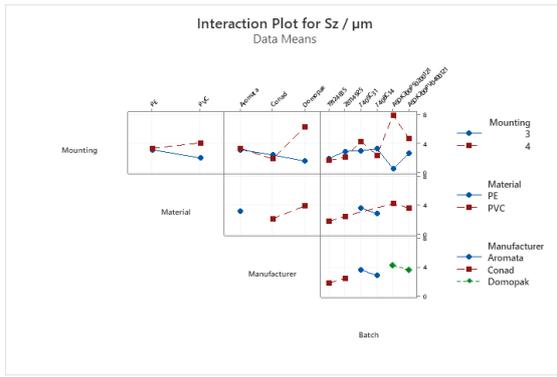


Figura 4.15: Interaction plot misure ottiche parametro Sz.

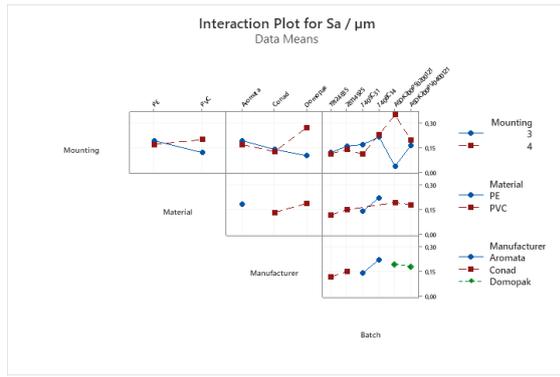


Figura 4.16: Interaction plot misure ottiche parametro Sa.

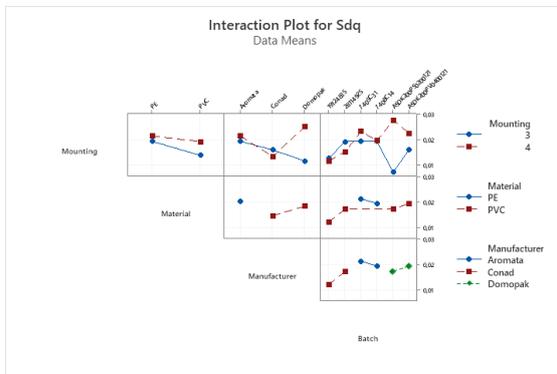


Figura 4.17: Interaction plot misure ottiche parametro Sdq.

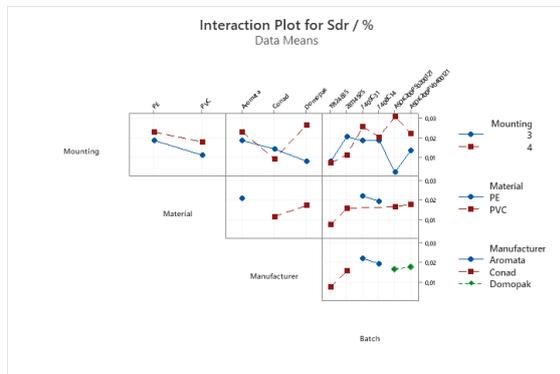


Figura 4.18: Interaction plot misure ottiche parametro Sdr.

I grafici degli effetti principali mostrano un'influenza non trascurabile da parte del montaggio, del produttore e del lotto nelle variabilità dei dati, sebbene a livello di p-value la situazione non sia la medesima: quando sono presenti forti correlazioni tra i fattori come in questo caso, può sembrare visivamente che l'effetto principale di un singolo fattore sia significativo quando in realtà non è così. Una conferma può essere ricercata nei grafici degli effetti di interazione, dove sono evidenti le significatività delle interazioni tra il montaggio e il produttore, come già evidenziato anche dai p-value, e tra il montaggio e il lotto, che sebbene non sia significativa a livello di p-value potrebbe derivare dalla dipendenza del lotto dal produttore stesso.

Per le misure ottiche è stata realizzata un'Analisi della varianza non considerando il fattore del montaggio, i cui risultati sono rappresentati in Tabella 4.5 per quanto riguarda il p-value e in Tabella 4.6 per l' $R^2$  e l' $R^2$  Adjusted.

Fattore	Sq	Sv	Sz	Sa	Sdq	Sdr
Materiale	0.640	0.613	0.832	0.595	0.178	0.151
Produttore	0.211	0.013	0.100	0.251	0.264	0.269
Lotto	0.699	0.984	0.875	0.611	0.669	0.662

Tabella 4.5: Risultati ANOVA misure ottiche senza montaggio con p-value.

Indice	Sq	Sv	Sz	Sa	Sdq	Sdr
$R^2$	9.90%	19.76%	10.75%	10.45%	13.41%	14.40%
$R^2 Adjusted$	0.00%	6.39%	0.00%	0.00%	0.00%	0.14%

Tabella 4.6: Risultati ANOVA misure ottiche senza montaggio con  $R^2$ .

Si può notare che a parte il fattore produttore per il parametro Sv non vi siano fattori significativi per nessun parametro. In aggiunta, l' $R^2$  si attesta per tutti i parametri su pochi punti percentuali, con l' $R^2 Adjusted$  che in molti casi raggiunge la soglia dello 0%. Di conseguenza, si deduce il peso del montaggio nella variabilità dei dati in questa analisi.

Infine per le misure ottiche sono stati realizzati dei boxplot per ciascun materiale utilizzato, considerando i produttori separatamente all'interno di ogni materiale, in modo da valutare la media dei dati e la loro distribuzione. In Tabella 4.7 sono presentati i risultati relativi alla media e alla deviazione standard; successivamente da Figura 4.19 a Figura 4.24 sono rappresentati i boxplot riguardanti il Politeliene, mentre da Figura 4.25 a Figura 4.30 sono presenti quelli riguardanti il Polivinilcloruro.

Parametro	Produttore	Media	Dev. standard
Sq/ $\mu\text{m}$	Aromata	0.2594	0.1422
	Conad	0.1890	0.0712
	Domopak	0.2748	0.2279
Sv/ $\mu\text{m}$	Aromata	1.156	0.665
	Conad	0.7874	0.1929
	Domopak	1.895	1.555

Parametro	Produttore	Media	Dev. standard
<b>Sz/<math>\mu\text{m}</math></b>	Aromata	3.228	2.058
	Conad	2.149	1.088
	Domopak	3.92	3.59
<b>Sa/<math>\mu\text{m}</math></b>	Aromata	0.1826	0.1038
	Conad	0.1343	0.0409
	Domopak	0.1881	0.1558
<b>Sdq</b>	Aromata	0.02030	0.00460
	Conad	0.01460	0.00486
	Domopak	0.01828	0.01163
<b>Sdr/%</b>	Aromata	0.02067	0.00826
	Conad	0.01165	0.00931
	Domopak	0.01717	0.01611

Tabella 4.7: Risultati media e deviazione standard misure ottiche.

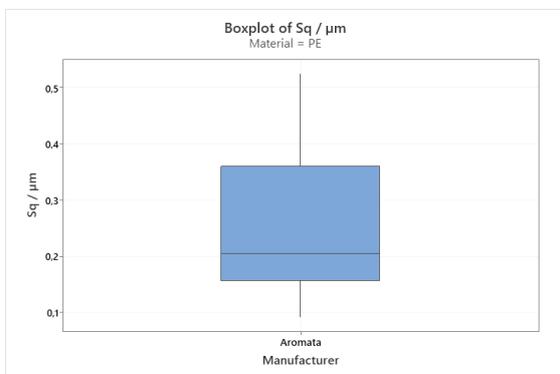


Figura 4.19: Boxplot misure ottiche materiale PE parametro Sq.

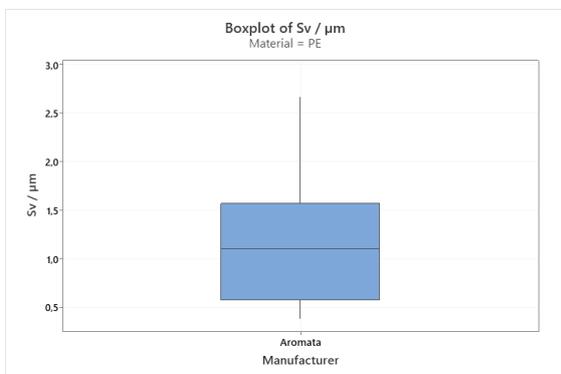


Figura 4.20: Boxplot misure ottiche materiale PE parametro Sv.

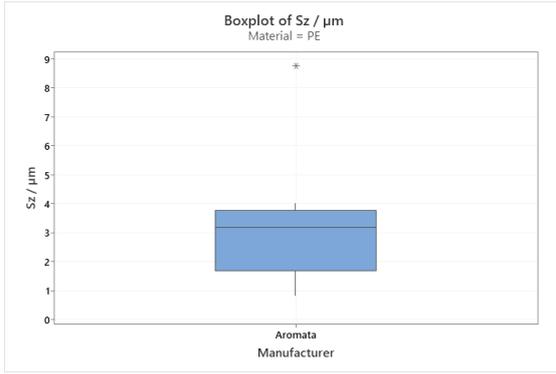


Figura 4.21: Boxplot misure ottiche ma-  
teriale PE parametro Sz.

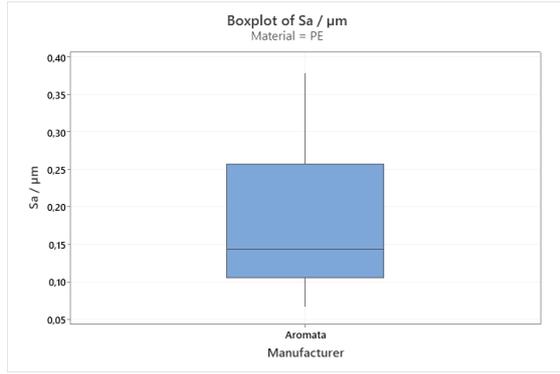


Figura 4.22: Boxplot misure ottiche ma-  
teriale PE parametro Sa.

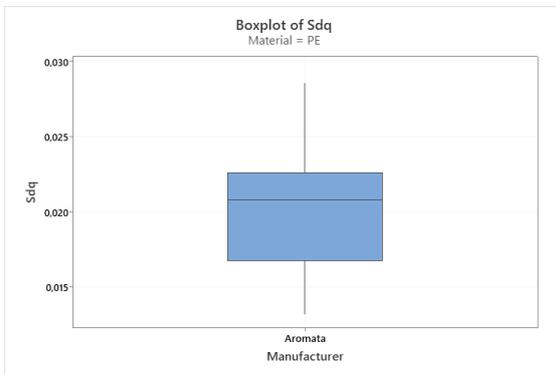


Figura 4.23: Boxplot misure ottiche ma-  
teriale PE parametro Sdq.

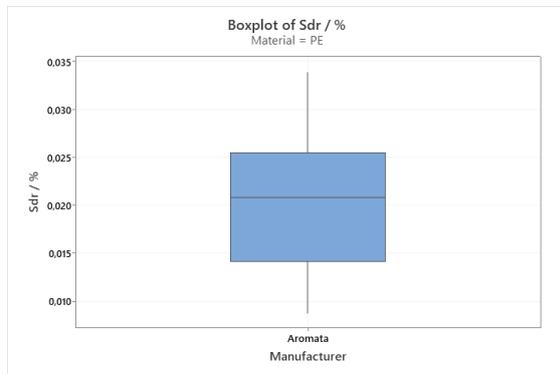


Figura 4.24: Boxplot misure ottiche ma-  
teriale PE parametro Sdr.

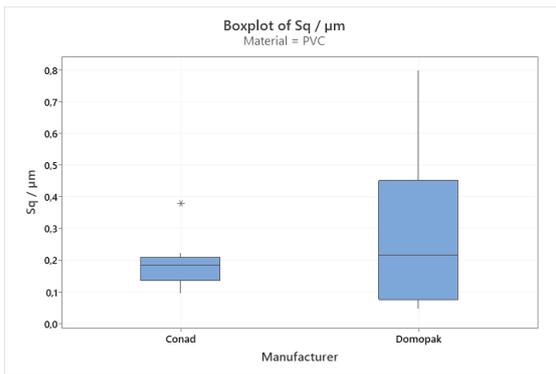


Figura 4.25: Boxplot misure ottiche ma-  
teriale PVC parametro Sq.

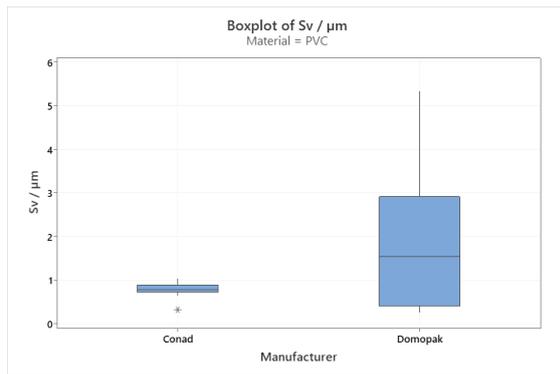


Figura 4.26: Boxplot misure ottiche ma-  
teriale PVC parametro Sv.

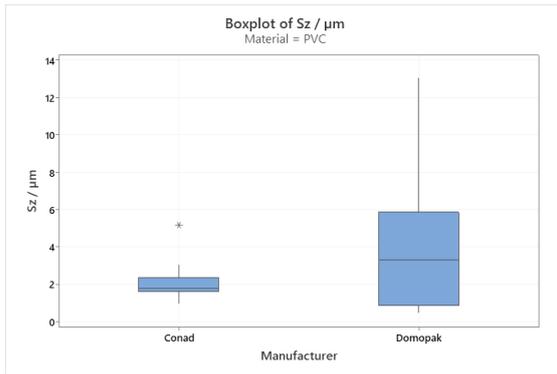


Figura 4.27: Boxplot misure ottiche ma-  
teriale PVC parametro Sz.

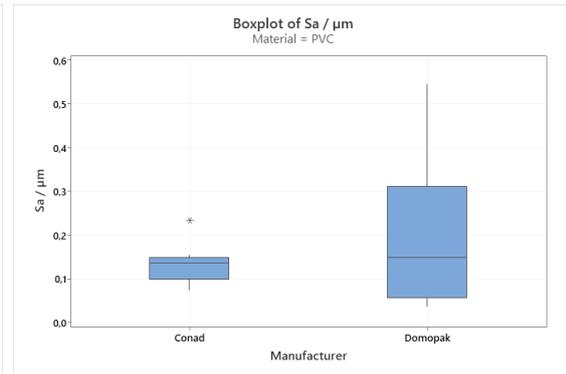


Figura 4.28: Boxplot misure ottiche ma-  
teriale PVC parametro Sa.

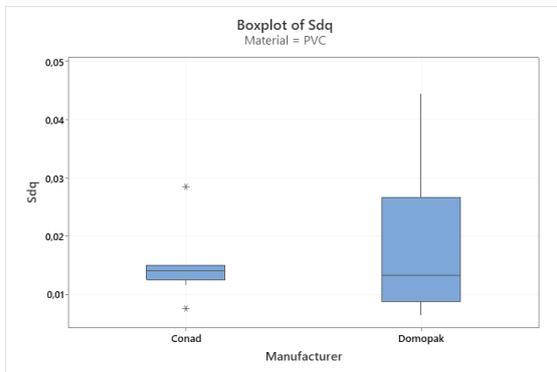


Figura 4.29: Boxplot misure ottiche ma-  
teriale PVC parametro Sdq.

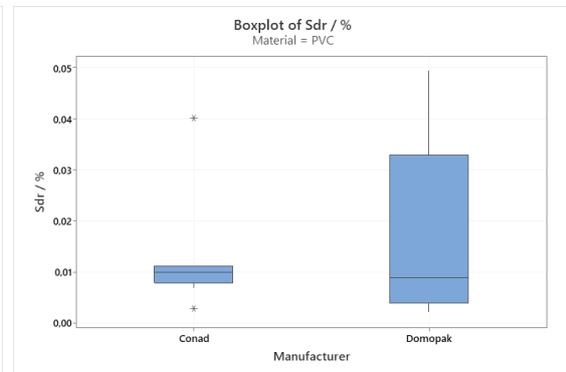


Figura 4.30: Boxplot misure ottiche ma-  
teriale PVC parametro Sdr.

Osservando sia i risultati della Tabella 4.7 che i grafici dei boxplot per ciascuno dei materiali, si nota come i parametri Sv e Sz siano quelli maggiormente variabili a livello di deviazione standard e distribuzione dei dati tra i due quartili, mentre i parametri ibridi Sdq e Sdr sono i meno soggetti a variabilità. Interessante è valutare la situazione del Polivinilcloruro, in cui si ha un confronto tra due produttori differenti: si nota in maniera evidente come le pellicole Conad presentino una variabilità minore di quelle Domopak per ciascuno dei parametri presi in considerazione, che mostrano invece valori simili a quelle Aromata, nonostante queste siano appartenenti ad un diverso materiale. Questo risultato evidenzia l'influenza del produttore nella variabilità dei dati anche a parità di materiale.

### 4.2.3 Analisi misure a forza atomica

Passando alle misure effettuate tramite microscopio a forza atomica, anche in questo caso in prima battuta è stata realizzata un'Analisi della varianza prendendo in considerazione tutti i fattori tranne lo strumento di misura. I risultati sono rappresentati in Tabella 4.8 per i p-value e in Tabella 4.9 per quanto riguarda l' $R^2$  e l' $R^2 Adjusted$ .

Fattore	Sq	Sv	Sz	Sa	Sdq	Sdr
Montaggio	<0.001	0.600	0.117	<0.001	<0.001	<0.001
Materiale	<0.001	0.730	0.532	<0.001	<0.001	<0.001
Montaggio*Materiale	<0.001	0.451	0.351	<0.001	<0.001	<0.001
Produttore	0.472	0.854	0.625	0.657	0.843	0.910
Montaggio*Produttore	0.646	0.006	0.024	0.657	0.618	0.598
Lotto	0.515	0.506	0.668	0.613	0.012	0.011
Montaggio*Lotto	0.008	0.517	0.647	0.005	0.008	0.008

Tabella 4.8: Risultati ANOVA misure a forza atomica con p-value.

Indice	Sq	Sv	Sz	Sa	Sdq	Sdr
$R^2$	85.11%	37.76%	34.40%	82.18%	93.29%	93.63%
$R^2 Adjusted$	78.28%	9.23%	4.33%	74.01%	90.22%	90.70%

Tabella 4.9: Risultati ANOVA misure a forza atomica con  $R^2$ .

Osservando i risultati si nota come il montaggio, il materiale, l'interazione tra il montaggio e il materiale e quella tra il montaggio e il lotto siano fortemente significativi per tutti i parametri tranne Sv e Sz, che per definizione si occupano dei picchi e delle valli della superficie e non delle sue caratteristiche complessive. Si comprende come nelle misure a forza atomica il ruolo del montaggio sia enfatizzato rispetto a quelle ottiche, così come quello del materiale che non mostrava segni di significatività in precedenza, a ulteriore dimostrazione della differenza di valutazione presente tra scale di misura diverse. Si nota inoltre la significatività dell'interazione tra il montaggio e il produttore per i parametri Sv e Sz, e di conseguenza il ruolo dell'interazione

nella variabilità dei dati riguardanti le principali oscillazioni delle pellicole. È presente anche una significatività del lotto per i parametri Sdq e Sdr, indice di un'influenza su aspetti come la complessità della superficie.

L' $R^2$  per quanto riguarda i parametri Sv e Sz presenta valori intorno al 35%, mentre l' $R^2_{Adjusted}$  intorno alla decina di punti percentuali, mostrando delle lacune nella capacità interpretativa del modello per questi due parametri. Al contrario, per i restanti parametri l' $R^2$  registra risultati superiori all'80%, con picchi oltre il 90% per i parametri Sdq e Sdr; l' $R^2_{Adjusted}$  si attesta almeno al 75% circa, con punte del 90% sempre per i parametri ibridi. Questi risultati evidenziano quindi l'ottima interpretazione della variabilità dei dati da parte del modello per i parametri in questione.

Anche in questo caso sono stati realizzati dei grafici che rappresentano gli effetti principali e quelli di interazione. Da Figura 4.31 a Figura 4.36 sono presenti i grafici riguardanti gli effetti principali, mentre da Figura 4.37 a Figura 4.42 quelli relativi agli effetti di interazione.

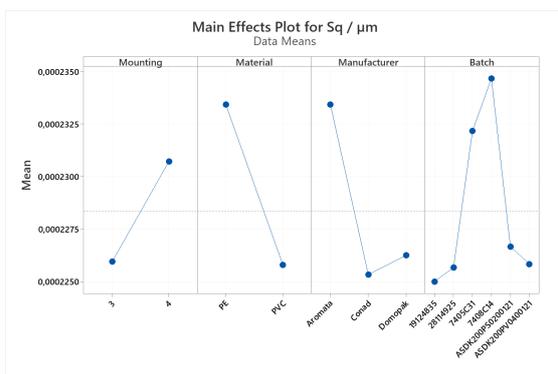


Figura 4.31: Main effect plot misure a forza atomica parametro Sq.

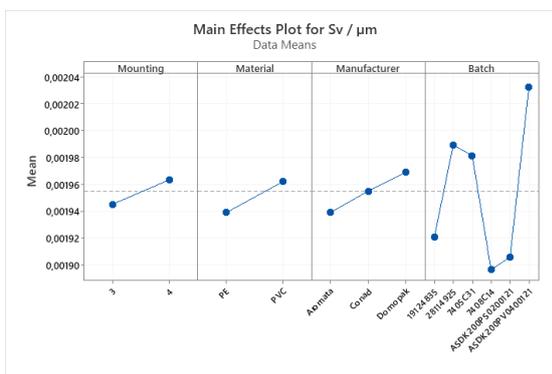


Figura 4.32: Main effect plot misure a forza atomica parametro Sv.

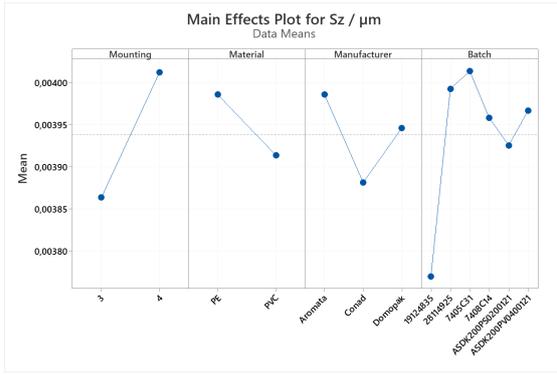


Figura 4.33: Main effect plot misura a forza atomica parametro Sz.

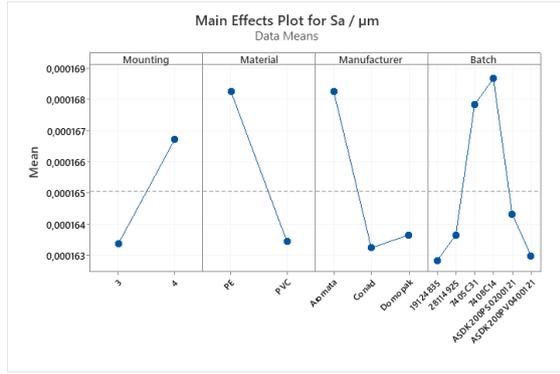


Figura 4.34: Main effect plot misura a forza atomica parametro Sa.

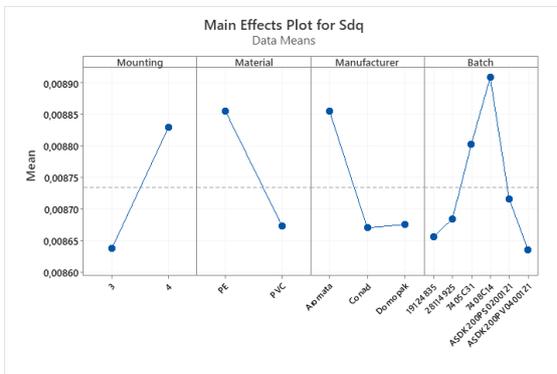


Figura 4.35: Main effect plot misura a forza atomica parametro Sdq.

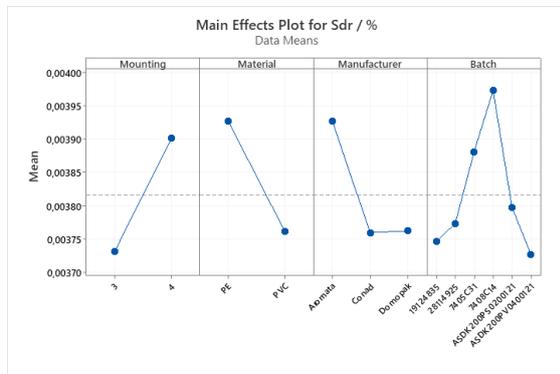


Figura 4.36: Main effect plot misura a forza atomica parametro Sdr.

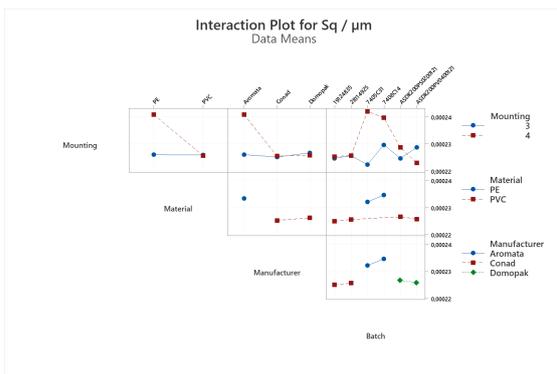


Figura 4.37: Interaction plot misura a forza atomica parametro Sq.

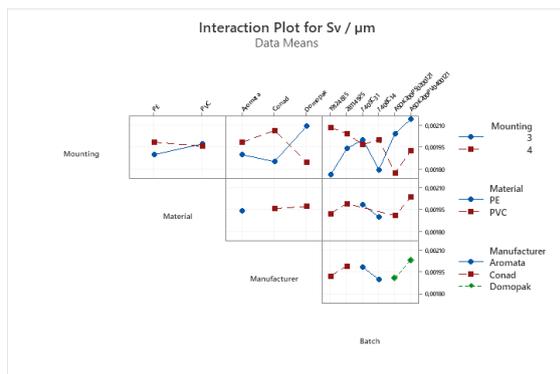


Figura 4.38: Interaction plot misura a forza atomica parametro Sv.

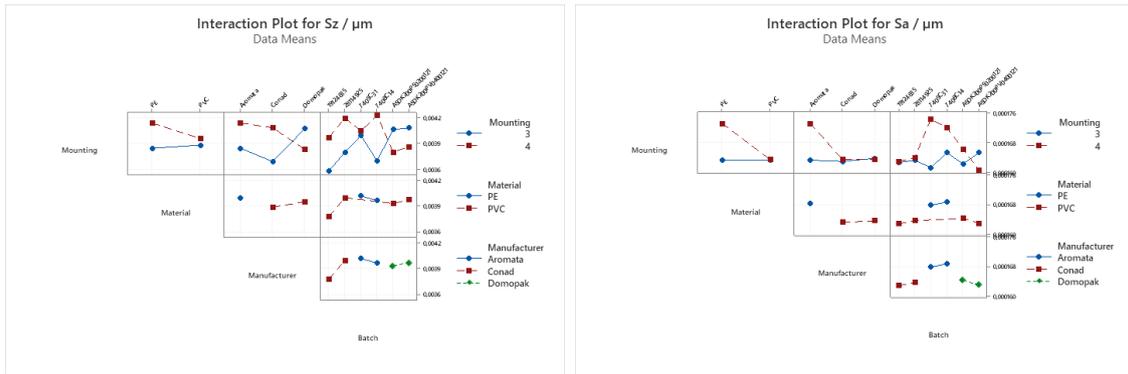


Figura 4.39: Interaction plot misura a forza atomica parametro Sz.      Figura 4.40: Interaction plot misura a forza atomica parametro Sa.

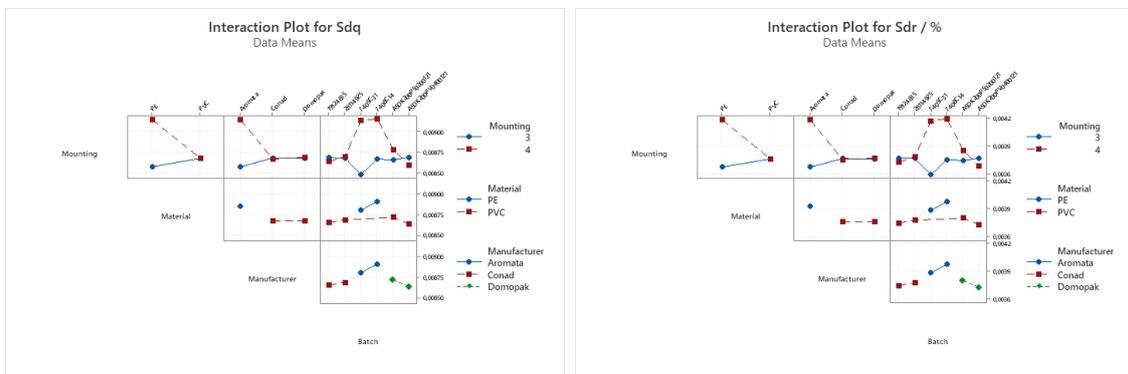


Figura 4.41: Interaction plot misura a forza atomica parametro Sdq.      Figura 4.42: Interaction plot misura a forza atomica parametro Sdr.

Analizzando i grafici relativi agli effetti principali si nota come i fattori paiono significativi per la maggior parte dei parametri esaminati: se per il montaggio e il materiale si ha una convergenza con quanto espresso dai p-value, lo stesso non si può affermare per il produttore e il lotto, il cui risultato è probabilmente influenzato sia dalla loro dipendenza dal materiale, sia per il ruolo delle interazioni già affrontato in precedenza per le misure ottiche. Passando ai grafici sugli effetti di interazione, risulta evidente la significatività delle interazioni del montaggio con tutti gli altri fattori, in buona approssimazione con quanto riscontrato nei p-value, aiutando a spiegare i risultati degli effetti principali; le altre interazioni non risultano particolarmente significative.

Come per le misure ottiche, anche per quelle a forza atomica è stata effettuata un'Analisi della varianza non considerando il fattore del montaggio. I risultati sono rappresentati in Tabella 4.10 per i p-value e in Tabella 4.11 per l' $R^2$  e l' $R^2_{Adjusted}$ .

<b>Fattore</b>	<b>Sq</b>	<b>Sv</b>	<b>Sz</b>	<b>Sa</b>	<b>Sdq</b>	<b>Sdr</b>
<b>Materiale</b>	0.001	0.752	0.558	0.002	0.013	0.011
<b>Produttore</b>	0.704	0.866	0.647	0.805	0.948	0.971
<b>Lotto</b>	0.885	0.579	0.712	0.903	0.698	0.701

Tabella 4.10: Risultati ANOVA misure a forza atomica senza montaggio con p-value.

<b>Indice</b>	<b>Sq</b>	<b>Sv</b>	<b>Sz</b>	<b>Sa</b>	<b>Sdq</b>	<b>Sdr</b>
$R^2$	32.35%	6.64%	6.09%	27.91%	21.81%	22.70%
$R^2 Adjusted$	21.07%	0.00%	0.00%	15.89%	8.78%	9.82%

Tabella 4.11: Risultati ANOVA misure a forza atomica senza montaggio con  $R^2$ .

In questa nuova Analisi della varianza il materiale si mantiene significativo per i medesimi parametri della precedente, mentre gli altri fattori non mostrano particolari influenze nella variabilità dei dati. A differenza della precedente analisi, si nota un grande calo del valore dell' $R^2$ , che nei parametri Sv e Sz si assesta su pochi percentuali, mentre negli altri oscilla tra il 20 e il 30% circa; l' $R^2 Adjusted$  per Sv e Sz tocca lo 0%, per gli altri parametri presenta valori tra il 10 e il 20% circa. Questi risultati mostrano come nel caso delle misure ottiche la rilevanza del montaggio nell'interpretazione della variabilità dei dati.

In conclusione, sono stati realizzati anche in questo caso i boxplot relativi ad ogni materiale, con la separazione dei produttori all'interno di ciascun materiale. In Tabella 4.12 sono presenti i valori delle medie e delle deviazioni standard; successivamente da Figura 4.43 a Figura 4.48 sono rappresentati i grafici dei boxpot riguardanti il Polietilene, mentre da Figura 4.49 a Figura 4.54 quelli relativi al Polivinilcloruro.

<b>Parametro</b>	<b>Produttore</b>	<b>Media</b>	<b>Dev. standard</b>
<b>Sq/<math>\mu\text{m}</math></b>	Aromata	0.000233	0.000009
	Conad	0.000225	0.000002
	Domopak	0.000226	0.000004

Parametro	Produttore	Media	Dev. standard
<b>Sv/μm</b>	Aromata	0.001939	0.000176
	Conad	0.001955	0.000220
	Domopak	0.001969	0.000206
<b>Sz/μm</b>	Aromata	0.003986	0.000410
	Conad	0.003882	0.000293
	Domopak	0.003946	0.000288
<b>Sa/μm</b>	Aromata	0.000168	0.000006
	Conad	0.000163	0.000001
	Domopak	0.000164	0.000003
<b>Sdq</b>	Aromata	0.008855	0.000314
	Conad	0.008670	0.000060
	Domopak	0.008676	0.000087
<b>Sdr/%</b>	Aromata	0.003927	0.000277
	Conad	0.003760	0.000052
	Domopak	0.003762	0.000076

Tabella 4.12: Risultati media e deviazione standard misure a forza atomica.

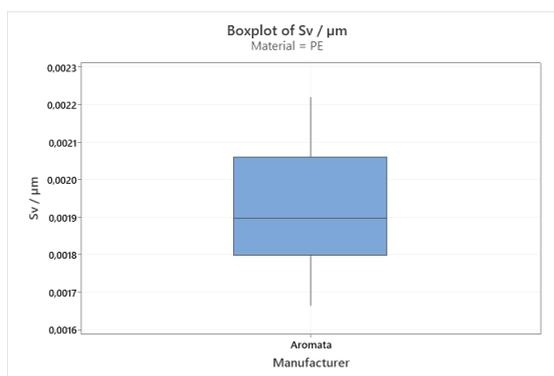
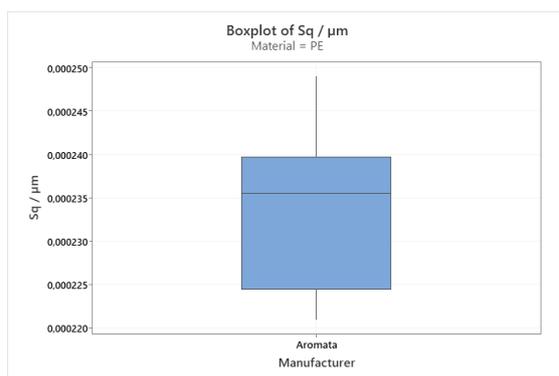


Figura 4.43: Boxplot misure a forza atomica materiale PE parametro Sq.

Figura 4.44: Boxplot misure a forza atomica materiale PE parametro Sv.

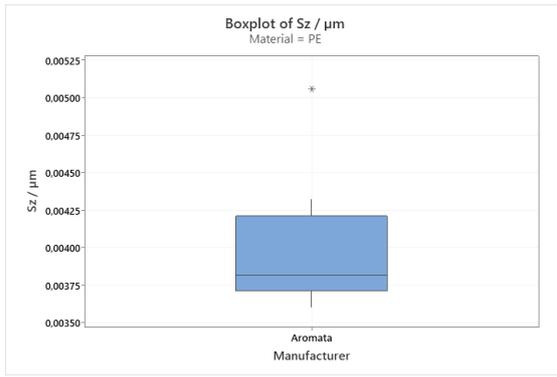


Figura 4.45: Boxplot misure a forza atomica materiale PE parametro Sz.

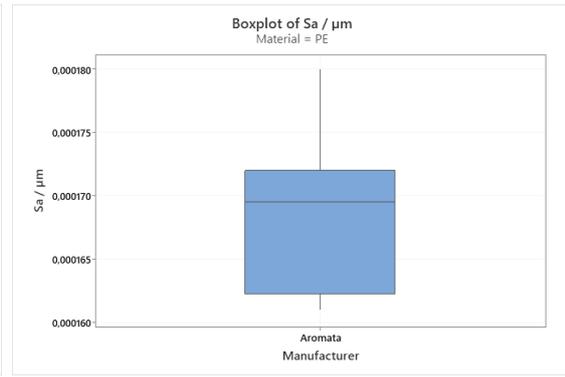


Figura 4.46: Boxplot misure a forza atomica materiale PE parametro Sa.

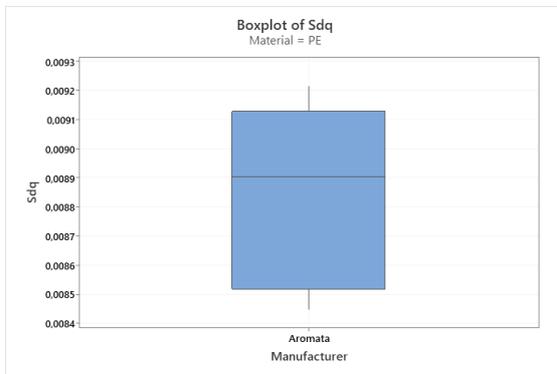


Figura 4.47: Boxplot misure a forza atomica materiale PE parametro Sdq.

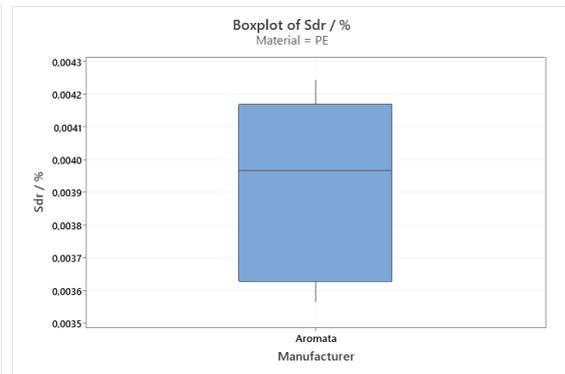


Figura 4.48: Boxplot misure a forza atomica materiale PE parametro Sdr.

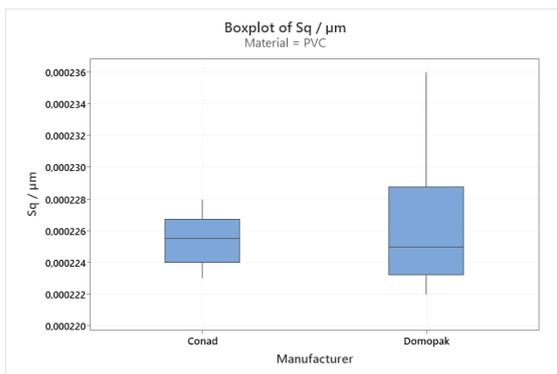


Figura 4.49: Boxplot misure a forza atomica materiale PVC parametro Sq.

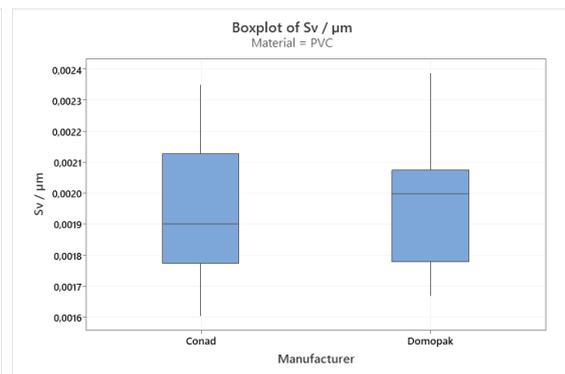


Figura 4.50: Boxplot misure a forza atomica materiale PVC parametro Sv.

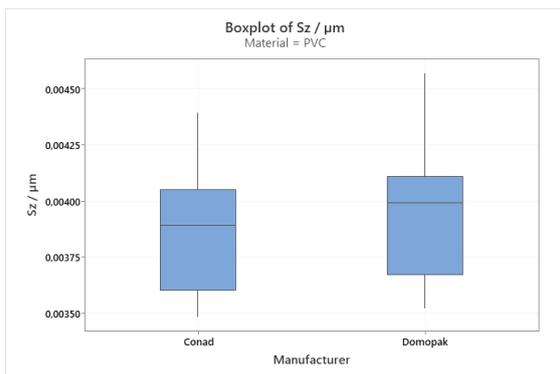


Figura 4.51: Boxplot misure a forza atomica materiale PVC parametro Sz.

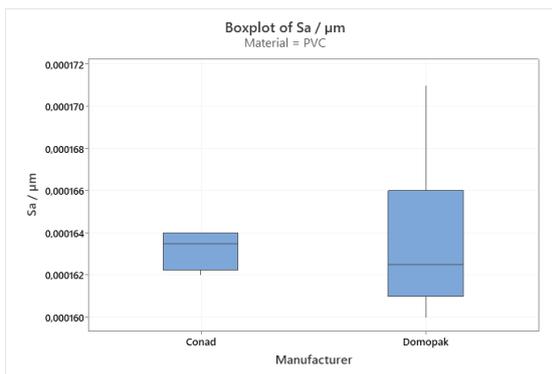


Figura 4.52: Boxplot misure a forza atomica materiale PVC parametro Sa.

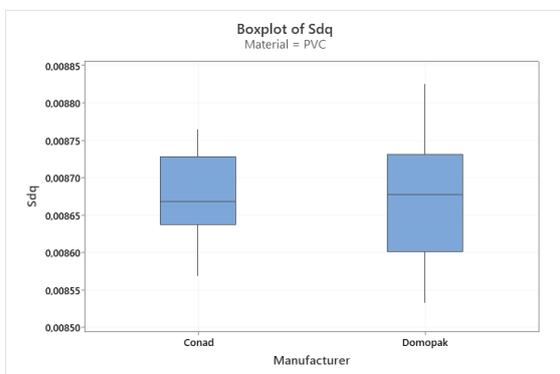


Figura 4.53: Boxplot misure a forza atomica materiale PVC parametro Sdq.

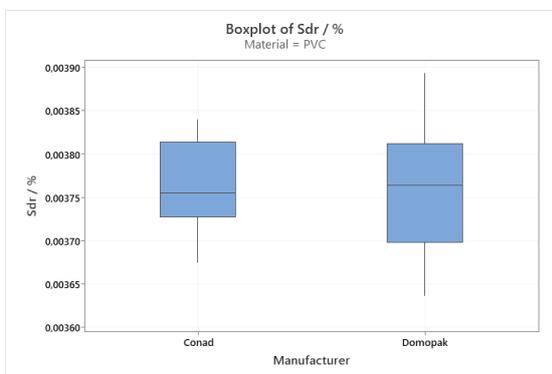


Figura 4.54: Boxplot misure a forza atomica materiale PVC parametro Sdr.

Analizzando i risultati, si nota in prima battuta una notevole diminuzione dei valori di media e deviazione standard rispetto alle misure ottiche, a causa della differente scala di misura utilizzata. Inoltre i valori si presentano come abbastanza simili tra i vari produttori, fatta eccezione per i parametri ibridi Sdq e Sdr che per Aromata presentano risultati leggermente superiori per entrambe le statistiche. Di conseguenza, in questo caso nelle misure riguardanti il Polivinilcloruro le differenze riscontrabili tra i produttori Conad e Domopak sono molto minori rispetto a quelle ottiche, anche a livello di boxplot, dove Conad si presenta come meno soggetto a variabilità soltanto per i parametri Sq e Sa, come mostrato rispettivamente in Figura 4.49 e in Figura 4.52. Queste evidenze mostrano ancora una volta il ruolo dello strumento di misura e la sua influenza nella determinazione dei risultati.

# Capitolo 5

## Discussione e implicazioni

### 5.1 Confronto tra letteratura e risultati sperimentali

I risultati ottenuti tramite l'analisi sperimentale si legano alle evidenze riscontrate da precedenti studi in merito. Vi sono infatti numerose ricerche che esplorano la topografia che delle pellicole in materiale polimerico e il suo legame con la permeabilità delle stesse. Uno studio di García-Ayuso [27] afferma come per scale inferiori a  $0.5 \mu\text{m}$  è possibile scorgere una correlazione tra topografia e permeabilità, in questo caso al vapore acqueo: pellicole che presentano valori maggiori di rugosità si presentano come maggiormente permeabili, mentre al contrario pellicole più lisce sono meno permeabili. Ciò viene mostrato in Figura 5.1.

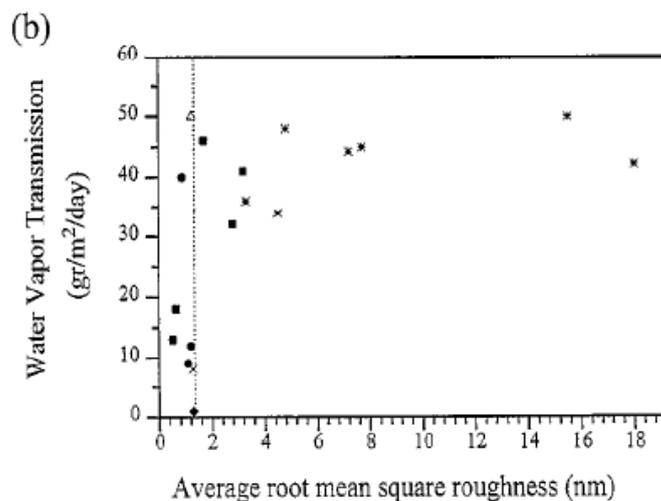


Figura 5.1: Grafico correlazione topografia-permeabilità [27].

Sull'asse delle ascisse è rappresentata la rugosità mediante il parametro  $S_q$ , mentre su quello delle ordinate il tasso di trasmissione del vapore acqueo. Dal grafico si evince come all'aumentare di  $S_q$  i valori del tasso di trasmissione al vapore acqueo si attestino su livelli maggiori rispetto a quando la rugosità è vicina allo zero, con una crescita all'incirca di tipo logaritmico, evidenziando quindi il legame tra le due componenti.

Altri studi confermano i risultati presentati in precedenza: Benmalek [28] confronta delle pellicole di Polietilene (PE), Polietilene tereftalato (PET) e Polipropilene (PP), misurando i valori di rugosità tramite il parametro  $S_a$  e il tasso di trasmissione dell'ossigeno. Si osserva come il PE presenta valori di rugosità (43.2 nm) significativamente più elevati del PP (3.9 nm) e del PET (1.13 nm); a questo corrisponde una medesima gerarchia per quanto riguarda il tasso di trasmissione (145  $\text{cm}^3/\text{m}^2\text{d}$  per il PE contro i 20 del PP e gli 1.2 del PET). Anche Fei [29], che si occupa di pellicole in Polivinilcloruro (PVC), e Mueller [30], che tratta film in PP e PET, sottolineano l'importanza di una superficie liscia per poter contenere i livelli di permeabilità ai gas o al vapore acqueo, confermando quindi il legame tra topografia (in questo caso rugosità) e permeabilità nelle pellicole in materiale polimerico.

Oltre alla rugosità, un altro fattore topografico che influisce sulla permeabilità è la presenza di impurità, più precisamente di fori sulla superficie, i quali permettono il passaggio di gas con maggiore facilità. Uno studio di Hanika [31] espone alcune considerazioni a riguardo. In particolare, è interessante valutare l'interazione tra i vari fori di una superficie. In Figura 5.2 è presente una rappresentazione di questo fenomeno.

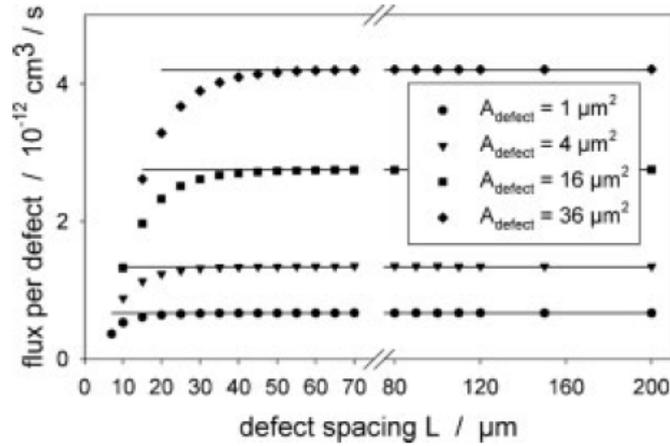


Figura 5.2: Grafico interazione fori [31].

Sull'asse delle ascisse è rappresentata la distanza tra due fori, mentre su quello delle ordinate il flusso attraverso un foro, con le linee orizzontali che indicano il flusso per un foro non interagente con nessun altro. Si nota come l'interazione causi una riduzione del flusso rispetto al caso privo di altri fori, con l'effetto che risulta amplificato all'aumentare dell'area dei fori: in particolare, è stato calcolato che per delle pellicole di Polipropilene orientato biassalmente (BOPP) dello spessore di  $20 \mu\text{m}$  l'effetto subentra quando  $\frac{L}{\sqrt{A_d}} < 15$ . Viene quindi evidenziato l'impatto derivante dalla presenza di altri fori e dalla loro interazione [31].

Il ragionamento può essere ripetuto per lo spessore della pellicola, come visibile in Figura 5.3, dove i riferimenti sui due assi rimangono i medesimi: anche lo spessore gioca un ruolo per distanze minime nella riduzione del flusso, insieme all'interazione tra i fori. In questo caso è stato calcolato che l'effetto è presente quando  $\frac{L}{d} \leq 3$ , sempre per delle pellicole di BOPP spesse  $20 \mu\text{m}$ .

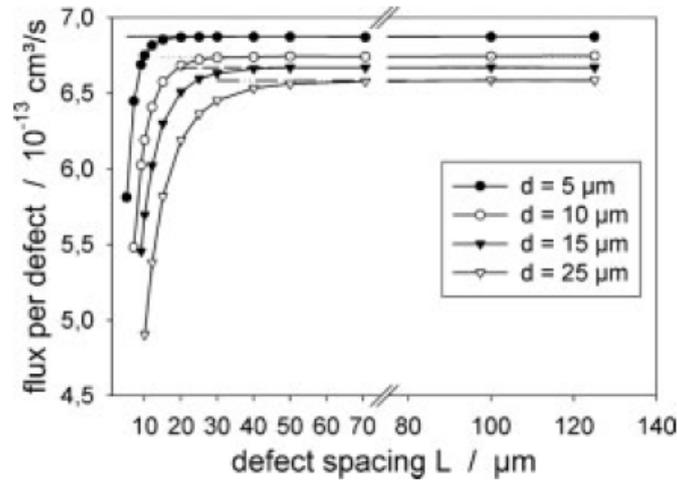


Figura 5.3: Grafico legame fori-spessore [31].

Un altro risultato interessante è quello esposto in Figura 5.4, dove sull'asse delle ascisse è rappresentato l'inverso della distanza tra due fori e sull'asse delle ordinate il tasso di trasmissione a un gas.

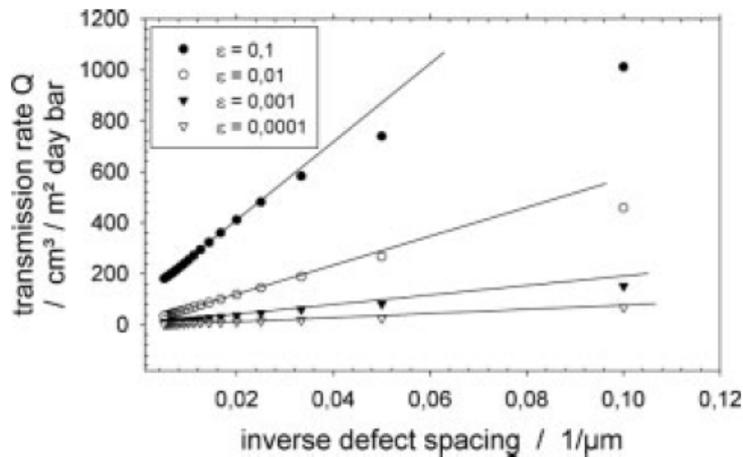


Figura 5.4: Grafico numero fori Hanika [31].

In questa rappresentazione una diminuzione della spaziatura tra i fori significa un aumento del numero di fori per unità di area, accompagnato da una corrispondente diminuzione della dimensione dei fori stessi. Si nota una correlazione di tipo lineare tra l'inverso della spaziatura e il tasso di trasmissione per bassi valori di  $\epsilon$ , che rappresenta la frazione dell'area del difetto e quindi del foro; si evince come un elevato numero di fori di piccole dimensioni renda la pellicola più permeabile rispetto a pochi fori di dimensioni più elevate sulla stessa area totale [31].

Quest'ultimo risultato è stato riscontrato anche in uno studio di Rossi [32], come si può evincere dalla Figura 5.5.

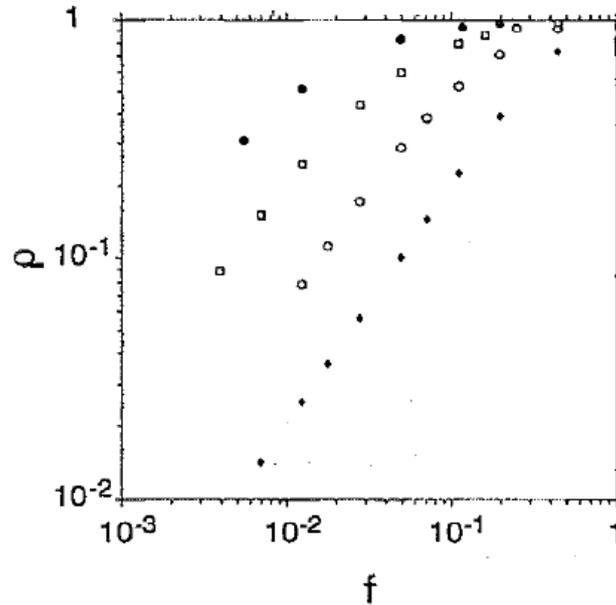


Figura 5.5: Grafico numero fori Rossi [32].

Sull'asse delle ascisse è rappresentata la frazione di superficie interna occupata dai fori, che si esprime tramite il rapporto tra  $R^2$  e  $d^2$ , con il primo ad indicare la dimensione del foro e il secondo la spaziatura tra due fori; sull'asse delle ordinate è invece rappresentato il rapporto tra la quantità complessiva di permeante emessa nell'unità di tempo e la quantità di permeante che verrebbe emessa in assenza di barriera di rivestimento. Anche in questo caso la spaziatura tra i fori si presenta al denominatore nel rapporto  $f$ , per cui l'aumentare dello stesso implica una diminuzione della spaziatura  $d$  e un aumento del numero di fori presenti sulla superficie con conseguente diminuzione della dimensione degli stessi. Si osserva come il valore di permeabilità cresca con il valore di  $f$ , a confermare come una grande quantità di piccoli fori aumenti la permeabilità di una pellicola rispetto a pochi fori di grandi dimensioni [32]. Collegando le evidenze scientifiche appena descritte con le analisi sperimentali effettuate in questo lavoro, non è stato possibile effettuare misure di permeabilità, mentre per quanto riguarda la topografia è stata analizzata la rugosità della superficie, motivo per cui è possibile soltanto un confronto riguardante quest'ultima. Come mostrato da numerosi studi, come ad esempio quelli di Laslu [33] e Hasbullah [34], il Polietilene è tra i materiali polimerici più

permeabili, e nel confronto con il Polivinilcloruro si mostra maggiormente esposto, come si può osservare in Figura 5.6 e in Figura 5.7.

Tipo di pellicola	permeabilità (cc/m <sup>2</sup> /mil/dia a 1 atm)		
	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> ratio
Poliestere	180-390	52-130	3.0-3.5
Polietilene, a bassa densità / LDPE	7,700-77,000	3,900-13,000	2.0-5.9
polipropilene	7,700-21,000	1,300-6,400	3.3-5.9
Polistirolo	10,000-26,000	2,600-7,700	3.4-3.8
Cloruro di polivinile / PVC	4,263-8,138	620-2,248	3.6-6.9

Figura 5.6: Valori permeabilità Laslu [33].

Packaging Films	Temp. (°C)	Permeability coefficient (ml.mm/m <sup>2</sup> .d.atm)	
		O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
Polypropylene	25	$8.58 \times 10^1$	$1.73 \times 10^2$
Polyethylene- stretch wrap	25	$2.05 \times 10^2$	$8.28 \times 10^2$
Polyethylene-low density <sup>a)</sup>	25	$2.07 \times 10^2$	$9.03 \times 10^2$
Polypropylene-oriented (PP) <sup>b)</sup>	21	$3.90 \times 10^1$	$1.13 \times 10^2$
Polyvinyl chloride (TPM-87) <sup>c)</sup>	25	$6.73 \times 10^1$	$3.85 \times 10^1$
Polyethylene-low density <sup>d)</sup>	25	$2.78 \times 10^2$	$1.42 \times 10^3$

Figura 5.7: Valori permeabilità Hasbullah [34].

Questi risultati, tenendo conto della correlazione tra topografia e permeabilità esposta precedentemente, implicherebbero valori di rugosità maggiori per quanto riguarda il Polietilene, come peraltro mostrato nello studio di Benmalek anch'esso già trattato in precedenza, rispetto al Polivinilcloruro. Osservando i risultati delle analisi sperimentali presenti nel capitolo 4, si può notare come questi concordino con quanto appena affermato: i grafici degli effetti principali mettono in evidenza i maggiori valori del Polietilene per la quasi totalità dei parametri esaminati, ad eccezione di Sv, che per definizione si basa su un valore solo tra tutti quelli presenti; anche le tabelle riguardanti media e deviazione standard confermano queste evidenze, con i valori di Aromata superiori a quelli di Conad e Domopak nella maggior parte dei casi. Di conseguenza è lecito aspettarsi valori di permeabilità maggiori per il Po-

lietilene anche in questa situazione, in accordo con la letteratura scientifica a riguardo.

## 5.2 Implicazioni future

Valutando le ricerche effettuate e i risultati ottenuti dal lavoro, si possono trarre indicazioni utili per future ricerche e in generale per lo sviluppo commerciale in merito. La corretta conservazione degli alimenti è fondamentale per garantire la salute dei consumatori, ed è necessario per conseguire questo obiettivo ottenere il corretto tasso di permeabilità, variabile a seconda dei casi. Oltre alla scelta del materiale, ovvero in questo caso il tipo di polimero, che come si è visto può causare alcune differenze, si è constatato come la topografia giochi un ruolo chiave, sia tramite la rugosità sia tramite la distribuzione di pori, nel determinare il tasso di permeabilità, e questo fatto può diventare oggetto di ulteriori ricerche più approfondite, oppure essere considerato nell'ambito del packaging alimentare quando si vuole raggiungere un determinato valore di permeabilità, insieme ad altri elementi generalmente maggiormente considerati in merito come lo spessore della pellicola.

Inoltre, come già accennato in precedenza, è stato notato come la caratterizzazione superficiale delle pellicole si basi il più delle volte su pochi o addirittura un singolo parametro, spesso  $S_q$  o  $S_a$ , rendendo così la caratterizzazione incompleta, mentre la normativa evidenzia l'esistenza di altri parametri utili ad avere una migliore comprensione della superficie. Di conseguenza, è auspicabile che gli studi futuri tengano conto di questa considerazione per ottenere ricerche più efficaci e complete da questo punto di vista.

## 5.3 Limiti della ricerca

Come già accennato in precedenza, la mancata possibilità di poter effettuare delle misure sperimentali di permeabilità rappresenta uno dei principali limiti di questo lavoro, in quanto si sarebbe reso possibile verificare direttamente i valori di permeabilità delle varie pellicole e constatare l'esistenza della correlazione tra quest'ultima e la topografia, invece di affidarsi esclusivamente alla letteratura scientifica. Un discorso simile può essere effettuato per la mi-

grazione, in modo da poter misurare anche in questo caso i valori dei film e verificare l'osservanza dei limiti esposti in precedenza, facendo acquisire maggiore rilevanza al lavoro svolto.

Un altro limite riscontrabile riguarda le condizioni in cui sono state effettuate le misure di topografia durante le analisi sperimentali: come è già stato discusso nel capitolo 4, non è stato possibile evitare l'incidenza del montaggio sul risultato finale delle analisi, a causa di difficoltà di carattere pratico legate al montaggio stesso delle pellicole. Questa evidenza ha influenzato in parte i risultati delle analisi, come dimostrato dalla significatività del montaggio nelle varie analisi: queste ultime rimangono comunque valide con la presenza di spunti significativi.

# Capitolo 6

## Conclusioni

L'obiettivo di questo lavoro è stato quello di analizzare le pellicole in materiale polimerico per il cibo sotto vari punti di vista. Dopo aver indagato i metodi di produzione esistenti, il focus è passato allo studio dei vari materiali in commercio, mettendo in luce le differenze presenti tra di essi in termini di struttura, caratteristiche e funzionalità a seconda dei casi.

A seguire, è stata approfondita la normativa esistente a riguardo. Dal punto di vista topografico, è emersa l'esistenza di diversi parametri per caratterizzare una superficie, oltre alla presenza di procedure specifiche per processare la misura e ottimizzarne la significatività; per quanto riguarda la migrazione, esistono dei limiti stabiliti da normative europee specifici per i materiali polimerici, oltre a normative ISO utili ad effettuare il calcolo dei valori di migrazione. Infine, per la permeabilità sono presenti delle normative ISO che dettagliano come calcolare il tasso di permeabilità sia nel caso dell'ossigeno che nel caso del vapore acqueo tramite diverse metodologie, senza la presenza di limiti precisi imposti per legge.

È stata effettuata un'analisi sperimentale di tipo topografico su pellicole di Polietilene e Polivinilcloruro, utilizzando sia un microscopio ottico che uno a forza atomica, oltre che i software MountainsLab® per processare le misure e Minitab per l'analisi statistica, con l'obiettivo di studiare la rugosità delle medesime tramite alcuni dei parametri definiti dalla normativa ISO a riguardo. I risultati hanno evidenziato, oltre a una certa influenza del montaggio, il ruolo fondamentale dello strumento di misura e di conseguenza della scala di misura nelle analisi sperimentali di questo tipo: a prova di ciò, alcuni fattori come il materiale sono significativi esclusivamente per le misure a forza atomi-

ca. Mediamente il Polietilene è risultato possedere valori di rugosità superiori rispetto al Polivinilcloruro.

Ricerche riguardo alla topografia hanno evidenziato la presenza di un legame con la permeabilità per le pellicole in materiale polimerico: all'aumentare della rugosità si assiste a una crescita del tasso di permeabilità delle pellicole. Di conseguenza, seguendo questo risultato e la considerazione precedente a proposito della rugosità dei materiali, si può affermare come il Polietilene sia maggiormente permeabile del Polivinilcloruro, come confermato da studi in merito. Inoltre, anche la presenza di fori sulla superficie contribuisce ad aumentare la permeabilità, e in particolare la presenza di molti fori di piccole dimensioni crea maggiori difficoltà rispetto a un numero minore di fori di dimensioni maggiori. Queste evidenze devono essere tenute in considerazione pensando a futuri studi a riguardo o sviluppi commerciali in merito.

# Bibliografia

- [1] Young Teck Kim, Byungjin Min, Kyung Won Kim. *Innovations in Food Packaging*. 4th. Elsevier, 2017.
- [2] Richard Coles, Mark Kirwan. *Food and Beverage Packaging Technology*. 2nd. Blackwell Publishing Ltd., 2011.
- [3] Kenneth Marsh, Betty Bugusu. “Food Packaging—Roles, Materials, and Environmental Issues”. In: *Journal of Food Science* 72.3 (2007), pp. 39–55.
- [4] Laurence W. McKeen. *Film Properties of Plastics and Elastomers*. 2nd. Elsevier, 2014.
- [5] Anne Emblem, Henry Emblem. *Packaging Technology*. 1st. Elsevier, 2012.
- [6] Joongmin Shin, Susan E.M. Selke. *Food Processing: Principles and Applications*. 2nd. John Wiley & Sons, Ltd., 2014.
- [7] Sina Ebnesajjad. *Plastic Films in Food Packaging*. 1st. Elsevier, 2013.
- [8] Luciano Piegiovanni, Sara Limbo. *Food Packaging Materials*. 1st. Springer, 2016.
- [9] Richard Leach. *Characterisation of Areal Surface Texture*. 1st. Springer, 2013.
- [10] International Organization for Standardization. *ISO 25178-2:2022 - Geometrical product specifications (GPS) - Surface texture: Areal - Part 2: Terms, definitions and surface texture parameters*. 2022.
- [11] Mandikizinoyou Taro, Thibaut Chaise, Daniel Nélias. “A methodology to predict the roughness of shot peened surfaces”. In: *Journal of Materials Processing Technology* 217 (2014), pp. 65–76.
- [12] International Organization for Standardization. *ISO 25178-3:2012 - Geometrical product specifications (GPS) - Surface texture: Areal - Part 3: Specification operators*. 2012.
- [13] International Organization for Standardization. *BS EN 1186-1:2002 - Materials and articles in contact with foodstuffs — Plastics — Part 1: Guide to the selection of conditions and test methods for overall migration*. 2002.

- [14] International Organization for Standardization. *BS EN 13130-1:2004 - Materials and articles in contact with foodstuffs — Plastics substances subject to limitation — Part 1: Guide to test methods for the specific migration of substances from plastics to foods and food simulants and the determination of substances in plastics and the selection of conditions of exposure to food simulants*. 2004.
- [15] Rinus Rijk, Rob Veraart. *Global Legislation for Food Packaging Materials*. 1st. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- [16] Karolina Wiszumirska. “Legal requirements for plastic materials and articles that come into direct contact with food”. In: *Polish Journal of Commodity Science* 60.3 (2019), pp. 11–19.
- [17] International Organization for Standardization. *ISO 15105-1:2007 - Plastics — Film and sheeting — Determination of gas-transmission rate — Part 1: Differential-pressure methods*. 2007.
- [18] International Organization for Standardization. *ISO 15105-2:2003 - Plastics — Film and sheeting — Determination of gas-transmission rate — Part 2: Equal-pressure method*. 2003.
- [19] International Organization for Standardization. *ISO 15106-1:2005 - Plastics — Film and sheeting — Determination of water vapour transmission rate — Part 1: Humidity detection sensor method*. 2005.
- [20] International Organization for Standardization. *ISO 15106-2:2005 - Plastics — Film and sheeting — Determination of water vapour transmission rate — Part 2: Infrared detection sensor method*. 2005.
- [21] International Organization for Standardization. *ISO 15106-3:2005 - Plastics — Film and sheeting — Determination of water vapour transmission rate — Part 3: Electrolytic detection sensor method*. 2005.
- [22] International Organization for Standardization. *ISO 15106-4:2008 - Plastics — Film and sheeting — Determination of water vapour transmission rate — Part 4: Gas-chromatographic detection sensor method*. 2008.
- [23] International Organization for Standardization. *ISO 15106-5:2015 - Plastics — Film and sheeting — Determination of water vapour transmission rate — Part 5: Pressure sensor method*. 2015.
- [24] International Organization for Standardization. *ISO 15106-6:2015 - Plastics — Film and sheeting — Determination of water vapour transmission rate — Part 6: Atmospheric pressure ionization mass spectrometer method*. 2015.

- [25] International Organization for Standardization. *ISO 15106-7:2015 - Plastics — Film and sheeting — Determination of water vapour transmission rate — Part 1: Calcium corrosion method*. 2015.
- [26] Grazia Vicario, Raffaello Levi. *Metodi statistici per la sperimentazione*. 1st. Società Editrice Esculapio, 2008.
- [27] G. García-Ayuso, L. Vázquez, J.M. Martínez-Duart. “Atomic force microscopy (AFM) morphological surface characterization of transparent gas barrier coatings on plastic films”. In: *Surface and Coatings Technology* 80 (1996), pp. 203–206.
- [28] M. Benmalek, H.M. Dunlop. “Inorganic coatings on polymers”. In: *Surface and Coatings Technology* 76-77 (1995), pp. 821–826.
- [29] Fei Fei et al. “Study of functional barrier layer on PVC by PECVD for migrations resistant”. In: *Surface and Coatings Technology* 228 (2013), pp. 61–66.
- [30] Kajetan Mueller, Claudia Schoenweitz, Horst-Christian Langowski. “Thin Laminate Films for Barrier Packaging Application – Influence of Down Gauging and Substrate Surface Properties on the Permeation Properties”. In: *Packaging Technology and Science* 25 (2012), pp. 137–148.
- [31] Markus Hanika et al. “Inorganic Layers on Polymeric Films - Influence of Defects and Morphology on Barrier Properties”. In: *Chemical & Engineering Technology* 26.5 (2003), pp. 605–614.
- [32] Giuseppe Rossi, Mark Nulman. “Effect of local flaws in polymeric permeation reducing barriers”. In: *Journal of Applied Physics* 74.9 (1993), pp. 5471–5475.
- [33] Gabriel Laslu, Gabriel Mustatea. *Ecodesign nel Food packaging*. 2015.
- [34] Rokhani Hasbullah et al. “Gas Permeability Characteristics of Plastic Films for Packaging of Fresh Produce”. In: *Agricultural Facilities* 31.2 (2000), pp. 79–86.

# Ringraziamenti

Questa tesi è realizzata nell'ambito del progetto NODES, finanziato dal MUR sui fondi M4C2 - Investimento 1.5 Avviso "Ecosistemi dell'Innovazione", nell'ambito del PNRR finanziato dall'Unione europea – NextGenerationEU (Grant agreement Cod. n.ECS00000036).

In primo luogo, desidero ringraziare il Prof. Galetto per l'opportunità concessami di poter realizzare questo lavoro ed esplorare questo tema a me poco conosciuto. Un sentito ringraziamento al Dott. Maculotti e al Dott. Piovano per la disponibilità e il supporto ricevuto durante l'intero processo di realizzazione della tesi, dalle ricerche iniziali all'analisi sperimentale fino alla stesura, senza i quali non sarebbe stato possibile portare a compimento la stessa.

Un grande ringraziamento va alla mia famiglia, a partire dai miei genitori che hanno reso possibile intraprendere questo percorso e che insieme al resto dei miei famigliari mi hanno sempre supportato e sostenuto lungo tutti questi anni di studi.

Infine, desidero ringraziare i miei amici, da quelli di tutti i giorni per il loro supporto e per permettermi di staccare la spina nei momenti di bisogno a quelli conosciuti durante l'università, con cui ci siamo sostenuti a vicenda e abbiamo attraversato un tratto del nostro percorso insieme.