

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI

**Tesi di Laurea Magistrale
in Ingegneria chimica e dei processi industriali**

**STUDIO SPERIMENTALE DEL FENOMENO DELLA PERMEAZIONE
ATTRAVERSO FILM SOTTILI IN POLIPROPILENE E DEI SUOI EFFETTI
SU UN RISCALDATORE TRISTRATO POLIPROPILENE-ALLUMINIO-
POLIPROPILENE.**

Relatore: Prof. Michele Modesti

Correlatore: Ing. Fabrizio Chini

Laureando: Alberto Antiga

ANNO ACCADEMICO: 2014-2015

Riassunto

In questo lavoro di tesi è stato studiato il fenomeno della permeazione di AdBlue attraverso film sottili di polipropilene e gli effetti provocati su un riscaldatore tristrato polipropilene-alluminio-polipropilene, per l'applicazione in un serbatoio necessario allo stoccaggio di AdBlue, sigla commerciale per identificare una miscela di acqua e urea al 32,5% in peso. Questa soluzione costituisce l'agente riducente per la riduzione degli ossidi di azoto, NO_x , ad azoto gassoso e acqua. La necessità di un riscaldatore deriva dal fatto che la soluzione solidifica a -11.5°C , bloccando completamente la sua azione riducente all'interno del reattore catalitico, posto prima dello scarico dei fumi di combustione.

L'obiettivo di questa tesi è quello di comprendere e definire il fenomeno della permeazione di AdBlue attraverso film sottili di polipropilene e determinare i suoi effetti sul riscaldatore. Questo, costituito da una resistenza di alluminio, è protetto dall'ambiente aggressivo generato dall'AdBlue, sfruttando il film polimerico in polipropilene che però non risulta completamente impermeabile ai composti che l'AdBlue contiene. Perciò, risulta indispensabile conoscere quali sostanze permeano la membrana e il loro effetto sull'alluminio, che costituisce il cuore del riscaldatore, per poter stimare la durata dell'intero sistema riscaldante. Il lavoro è costituito da varie prove sperimentali dove si misura la capacità del polimero a mantenere inalterate le proprietà meccaniche, elettriche e di barriera durante il contatto prolungato con AdBlue. Per accelerare il processo d'invecchiamento si è sfruttata la massima temperatura che il riscaldatore può raggiungere.

Provata la resistenza del film, che non mostra alcun decadimento delle proprietà sebbene sottoposto ad invecchiamento in AdBlue, sono state condotte prove di permeazione che simulano le condizioni del riscaldatore nel serbatoio di AdBlue, sia a temperatura ambiente che alla massima temperatura di esercizio che hanno definito l'andamento quantitativo del processo di permeazione. Poi si è indagato il contenuto dei provini per determinare le specie permeanti, dimostrando la capacità del film di bloccare l'urea, ma non l'ammoniaca, l'anidride carbonica e l'acqua. Infine si è valutato l'effetto che le specie permeanti generano sulla resistenza in alluminio, sottoponendola, a varie prove di corrosione, ai vari composti che sono stati identificati dai precedenti test di permeazione, alla massima temperatura raggiungibile dal sistema. Verificando come la presenza di un potenziale applicato alla resistenza, incrementi notevolmente il danno generato dalla corrosione all'alluminio.

Indice

| | |
|---|----|
| Introduzione | 5 |
| Capitolo 1 – Il processo SCR di riduzione catalitica selettiva | 7 |
| 1.1 Gli ossidi di azoto e il loro abbattimento | 7 |
| 1.2 Il processo catalitico SCR | 8 |
| Capitolo 2 – La permeazione | 13 |
| 2.1 Assorbimento e fenomeni di trasporto in polimeri amorfi e semicristallini | 14 |
| 2.1.1 Assorbimento e trasporto di gas in polimeri amorfi | 14 |
| 2.1.2 La solubilità | 14 |
| 2.1.3 Assorbimento e trasporto di gas in polimeri cristallini | 15 |
| 2.2 Modelli per descrivere l'assorbimento | 16 |
| 2.2.1 La legge di Henry | 16 |
| 2.2.2 Modello di Flory-Huggins | 16 |
| 2.2.3 Modello dell'assorbimento in due fasi | 16 |
| 2.3 Il processo di permeazione nei polimeri | 17 |
| 2.3.1 Le leggi di Fick per la diffusione nei polimeri | 17 |
| 2.3.2 Permeazione attraverso una membrana polimerica | 18 |
| 2.3.3 La dipendenza dalla temperatura della permeazione | 19 |
| 2.3.4 Modello del Time Lag | 20 |
| 2.4 Fattori che influenzano la permeazione | 22 |
| 2.4.1 Volume libero | 22 |
| 2.4.2 Temperatura di transizione vetrosa | 24 |
| 2.4.3 Cristallinità..... | 25 |

| | |
|--|----|
| 2.4.4 Orientazione delle catene..... | 26 |
| 2.4.5 Copolimerizzazione..... | 27 |
| 2.4.6 Fillers..... | 28 |
| 2.4.7 La pressione..... | 28 |
| 2.4.8 Concentrazione del penetrante (o pressione parziale)..... | 29 |
| 2.4.9 Umidità..... | 31 |
| Capitolo 3 – La corrosione..... | 33 |
| 3.1 La corrosione dei metalli..... | 33 |
| 3.2 Termodinamica dei processi di corrosione..... | 34 |
| 3.3 Cinetica della corrosione..... | 37 |
| 3.4 La corrosione dell'alluminio..... | 42 |
| 3.4.1 Le reazioni elettrochimiche nella corrosione dell'alluminio..... | 42 |
| 3.4.2 La passivazione dell'alluminio..... | 43 |
| 3.4.3 Tipi di corrosione dell'alluminio..... | 44 |
| 3.4.4 Protezione dalla corrosione..... | 45 |
| 3.4.4.1 Rivestimento in Bohemite..... | 45 |
| 3.4.4.2 Trattamento di conversione chimica..... | 46 |
| 3.4.4.3 Anodizzazione..... | 46 |
| 3.4.4.4 Rivestimenti organici..... | 46 |
| 3.4.4.5 Protezione catodica..... | 46 |
| 3.4.4.6 Zincatura..... | 47 |
| 3.4.4.7 Inibitori..... | 47 |
| Capitolo 4 – Materie prime..... | 49 |
| 4.1 Polipropilene (PP)..... | 49 |
| 4.2 Sali d'ammonio..... | 51 |
| 4.2.1 Carbonato d'ammonio..... | 51 |

| | |
|--|----|
| 4.2.2 Bicarbonato d'ammonio..... | 52 |
| 4.2.3 Carbammato d'ammonio..... | 53 |
| 4.3 AdBlue..... | 53 |
| 4.3.1 Composizione..... | 53 |
| 4.3.2 Produzione..... | 54 |
| 4.3.2.1 L'importanza della purezza dell'AdBlue..... | 54 |
| 4.3.3 Caratteristiche chimiche..... | 55 |
| Capitolo 5 – Metodi di Caratterizzazione..... | 59 |
| 5.1 Misure di barriera ai gas e liquidi..... | 59 |
| 5.1.1 Misure di barriera ai gas..... | 59 |
| 5.2 Misure di permeazione..... | 61 |
| 5.3 Caratterizzazione meccanica: dinamometro..... | 62 |
| 5.3.1 Prove di trazione al dinamometro..... | 63 |
| 5.4 DSC (Differential Scanning Calorimetry)..... | 64 |
| 5.4.1 DSC a flusso di calore..... | 65 |
| 5.5 NMR (Nuclear Magnetic Resonance)..... | 66 |
| 5.6 Misure di pH – pHmetro..... | 70 |
| 5.7 Misure di resistività..... | 72 |
| 5.8 Prove di corrosione..... | 72 |
| Capitolo 6 – Risultati delle prove sperimentali sul film di polipropilene..... | 75 |
| 6.1 Materie prime..... | 75 |
| 6.2 Preparazione dei campioni..... | 76 |
| 6.3 Prove di trazione..... | 77 |
| 6.4 Test di resistività..... | 79 |
| 6.5 Analisi DSC..... | 80 |

| | |
|--|-----|
| Capitolo 7 Risultati delle prove sperimentali di permeazione nelle condizioni operative del riscaldatore e di corrosione dell'alluminio..... | 83 |
| 7.1 Test di permeazione nelle condizioni operative del serbatoio..... | 83 |
| 7.1.1 Modellazione del fenomeno della permeazione in un contenitore chiuso..... | 84 |
| 7.1.2 Progettazione e risultati degli esperimenti..... | 87 |
| 7.1.2.1 Risultati ottenuti dal modello..... | 88 |
| 7.1.2.2 Risultati ottenuti dagli esperimenti di permeazione..... | 89 |
| 7.1.2.3 Analisi qualitativa dei provini..... | 92 |
| 7.2 Test di corrosione dell'alluminio..... | 95 |
| 7.2.1 AdBlue..... | 96 |
| 7.2.2 Carbonato d'ammonio..... | 98 |
| 7.2.3 Bicarbonato d'ammonio..... | 99 |
| 7.2.4 Carbammato d'ammonio..... | 101 |
| 7.2.5 Miscela di soluzioni sature di carbonato e carbammato d'ammonio in eguale quantità su base volumetrica..... | 102 |
| 7.2.6 Miscela di soluzioni sature di carbonato, bicarbonato e carbammato d'ammonio in eguale quantità su base volumetrica..... | 104 |
| CONCLUSIONI..... | 105 |
| APPENDICE..... | 109 |
| RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI..... | 111 |
| RINGRAZIAMENTI..... | 113 |

Introduzione

L'utilizzo sempre più frequente di mezzi di trasporto a combustione interna ha portato l'Unione Europea, nell'ormai lontano 1992, insieme agli altri stati più industrializzati del mondo, con tempi e modi non uguali per tutti, a stabilire degli standard sulle emissioni di inquinanti dei veicoli, venduti da uno stato membro. Si tratta di una serie di limitazioni alle emissioni, identificate in tutti gli stati che fanno parte dell'unione con la sigla Euro seguita da un numero, che vengono introdotte progressivamente con limiti sempre più restrittivi e che riguardano tutti i veicoli (misurati in g/kWh per i veicoli commerciali pesanti e in g/km per gli altri veicoli). Si indicano con numeri arabi (es. Euro 4) gli standard applicabili alle automobili e ai veicoli commerciali leggeri, e con numeri romani (es. Euro IV) gli standard applicabili ai veicoli industriali (camion, escavatori, ecc.).

Attualmente la norma in vigore è l'Euro 5, però il 1° settembre 2014 è scattata la nuova norma Euro 6 per i nuovi veicoli omologati, mentre diverrà obbligatoria dal 1° gennaio 2016 per tutte le vetture immatricolate. La norma obbliga ad una diminuzione delle emissioni di ossidi di azoto che è improbabile da raggiungere, nei motori Diesel delle classiche autovetture (quelli benzina non necessitano, per il momento, di questa tecnologia poiché possono usufruire della marmitta catalitica), sfruttando un sistema di prevenzione come il sistema FGR *flue gas recirculation* e modificando i rapporti stechiometrici di combustione, senza pensare di subire notevoli perdite nelle prestazioni. Perciò la soluzione che le case automobilistiche, in accordo con le grandi aziende di *Automotive*, hanno identificato è stata quella di inserire un apparecchio di abbattimento delle emissioni costituito da un reattore catalitico che sfrutti il processo di riduzione selettiva catalitica (*SCR Selective Catalyst Reduction*). Questo è un processo chimico per abbattere gli ossidi di azoto, NO_x, dei gas di scarico. I dispositivi SCR erano già comunemente utilizzati per questo scopo nella combustione industriale (inceneritori, centrali termo-elettriche,...). Il sistema sfrutta un agente chimico riducente allo stato liquido o gassoso (in genere ammoniaca o urea) che viene aggiunto ai gas di scarico in presenza di un catalizzatore. Il riducente reagisce con gli NO_x all'interno del gas di scarico formando vapore acqueo (H₂O) e azoto (N₂). Questa tecnologia è stata usata per la prima volta utilizzata in un automezzo per rispettare la normativa Euro V degli autotrasporti pesanti.

La soluzione liquida contenuta nei serbatoi delle autovetture è una miscela di acqua e urea con una concentrazione di quest'ultima del 32,5% in peso, che prende il nome commerciale di AdBlue. Questa risulta essere un'ottima soluzione dal punto di vista della sicurezza visto che non raggiunge valori di pH molto elevati (non supera 10,5) e ha un rischio trascurabile di esplosione (fatto da non sottovalutare se si trattasse di ammoniaca). Inoltre non dimostra altre problematiche particolari tranne che se la soluzione viene portata al di sotto dei -11°C, si solidifica, impedendo il corretto

funzionamento del processo catalitico e così, il raggiungimento delle specifiche nelle emissioni richieste dalla normativa europea. Per risolvere questo problema e garantire il corretto funzionamento del sistema di abbattimento delle emissioni, e quindi il rispetto della normativa europea, è stato necessario progettare dei riscaldatori che impedissero il congelamento della soluzione.

I riscaldatori però necessitano di una buona velocità di scongelamento così da garantire un avviamento rapido della vettura perciò risulta indispensabile l'uso di metalli immersi nella soluzione, quindi il più possibile a contatto con il liquido. Questi però in un ambiente basico come quello generato dall'AdBlue soffrono la corrosione. Senza una protezione, la durata del sistema risulta insufficiente, perciò è diventato indispensabile la progettazione di un riscaldatore che resista per un tempo abbastanza lungo (più di quindici anni) alla corrosione generata dall'AdBlue. Così furono prodotti dei riscaldatori, in acciaio inox protetti da film in silicone che assicurassero una durata molto lunga nel tempo, ma dalle prestazioni piuttosto scarse e dai costi, comunque, molto elevati.

L'obiettivo che si vuole raggiungere ora, aprendo il mercato anche al mondo delle autovetture, molto più ampio e capace di generare profitti rispetto a quello degli autotrasporti pesanti, è quello di produrre un riscaldatore che combini alte prestazioni di scongelamento ed un costo contenuto. Quindi che sia più economico dei precedenti ma allo stesso tempo durevole e rapido nell'eventuale liquefazione della soluzione congelata. Perciò si è passati all'uso di alluminio protetto da film di polipropilene.

L'obiettivo di questa tesi è indagare il fenomeno della permeazione delle specie contenute nell'AdBlue attraverso la membrana protettiva in Polipropilene e studiare il fenomeno della corrosione della resistenza generata da queste molecole permeanti che impedirebbero il funzionamento del riscaldatore per tutta la vita dell'automobile.

Capitolo 1

Il processo SCR di riduzione catalitica selettiva

La scelta di una tecnica per l'abbattimento delle emissioni di inquinanti è fatta sulla base dei limiti previsti dalla legge applicata, perciò, è bene conoscere molto approfonditamente, le varie possibilità a disposizione, per raggiungere l'obiettivo richiesto con il minor sforzo.

1.1 Gli ossidi di azoto e il loro abbattimento

Gli ossidi di azoto, NO_x, sono gli inquinanti atmosferici a cui sono associati i maggiori problemi, inoltre hanno una chimica piuttosto complessa. La loro produzione deriva da fonti naturali, batteri anaerobici, e, soprattutto da processi ad alta temperatura che mettono a contatto azoto e ossigeno, quindi in presenza di aria.

La reazione di produzione degli ossidi di azoto risulta:



A temperatura ambiente, ma anche a temperature superiori, la reazione è termodinamicamente sfavorita, cioè ha un ΔG°_r positivo, inoltre risulta fortemente endotermica, necessitando quindi di una notevole quantità di energia per avvenire. Purtroppo alzando notevolmente la temperatura e raggiungendo, per esempio, quelle delle camere di combustione, la produzione di NO_x risulta favorita sia dal punto di vista termodinamico che cinetico (essendo già ad alte temperature). Perciò si deve controllare la produzione di questi inquinanti attraverso delle tecniche che possono essere classificate, di prevenzione o di abbattimento.

Da quanto detto finora, sembra ovvio che eliminando l'eccesso di ossigeno nella camera di combustione le emissioni di NO_x siano azzerate, questo equivale a eseguire la combustione in concentrazioni stechiometriche così da non avere una percentuale di ossigeno rimasto che possa reagire con l'azoto. Però risulta molto complesso riuscire a gestire una combustione in condizioni stechiometriche, poiché il volume di aria entrante nella camera di combustione può variare e, inoltre, gli iniettori di combustibile non sono così precisi da garantire una stechiometria perfetta. La conseguenza di questi fatti è l'emissione nell'ambiente di carburante incombusto, in forma di polveri sottili ed un aumento della produzione di CO, perciò si deve trovare il rapporto di combustione che fornisca il minimo di emissioni di inquinanti. Questo, solitamente, corrisponde a

un rapporto aria-combustibile leggermente superiore allo stechiometrico. Allorché risulta indispensabile sfruttare una tecnica di abbattimento degli ossidi di azoto prodotti:

le tecniche più semplici ed economiche sono quelle preventive che consistono in una modifica dei parametri di combustione, temperatura, tempo di residenza nelle zone di picco della temperatura e il contenute di ossigeno nella zona primaria di combustione. Questo di solito viene operato diluendo la miscela con inerti, come i gas di combustione o vapore acqueo.

Il sistema di ricircolo dei gas di combustione, chiamato anche FGR, abbate in funzione della quantità di inerte immesso dal 10 al 50% introducendo rispettivamente l'1% e il 10% di gas combustibili. Mentre l'immissione di vapore può raggiungere una diminuzione dell'80-90% di emissione di NO_x. Lo svantaggio però che si incontra sfruttando quest'ultima tecnologia è relativo ai costi che aumentano notevolmente a causa della necessità di produzione di vapore. Inoltre le prestazioni del motore si abbassano.

Le tecniche più efficaci sono sicuramente quelle di abbattimento. I due processi che si impiegano più largamente sono: SCR (*selective catalitic reduction*) e SNCR (*selective non catalitic reduction*). Il principio su cui si basano questi due processi è la riduzione degli NO_x a acqua e azoto sfruttando l'immissione di una soluzione di ammoniaca o urea, agenti riducenti, in un reattore dove circolano i gas di combustione provenienti dalla camera di combustione. Come si può già intuire l'efficienza in entrambi i casi è buona e inoltre l'influenza sulle prestazioni è trascurabile.

La tecnica SCR prevede la rimozione di oltre il 90% degli NO_x prodotti. Il processo è costruito attorno a un catalizzatore a base di vanadio che è attivo tra i 200°C e i 400°C, all'aumentare della temperatura aumenta l'efficienza ma anche i costi.

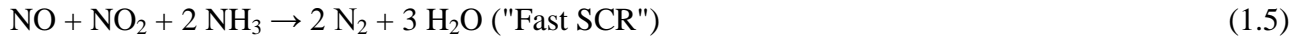
Invece la tecnica SNCR non prevede l'uso di un catalizzatore, perciò raggiunge temperature piuttosto elevate, comprese tra 850°C e 1100°C, per poter raggiungere una cinetica sufficientemente veloce. I costi del processo sono inferiori, ma allo stesso tempo le prestazioni calano raggiungendo un'efficienza attorno al 50%. Inoltre un eccesso di soluzione riducente genera un abbassamento dell'efficienza.

1.2 Il processo catalitico SCR

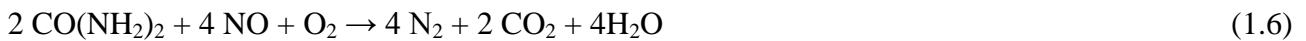
La presenza del catalizzatore permette che la reazione abbia luogo a temperature minori (fra i 200 e i 400 °C) e con rendimenti di riduzione molto elevati (superiori al 90%). Il catalizzatore può essere costituito da un supporto, in genere ceramico, sulla cui superficie porosa è disperso un metallo (il più comunemente usato è il Vanadio, in forma di ossido V₂O₅, ma possiamo trovare anche zeoliti, titanio o tungsteno) in grado di catalizzare la reazione. I catalizzatori più impiegati industrialmente sono a base di ossidi metallici, V₂O₅ come fase attiva supportata su TiO₂. Viene aggiunto eventualmente WO₃ come promotore strutturale ed elettronico.

Le reazioni di riduzione, in presenza di ammoniaca, degli NO_x saranno le seguenti:





In presenza di urea la reazione sarà invece:



Un punto fondamentale del processo SCR è il catalizzatore: questo deve essere in grado di far reagire NO con O₂ e non NH₃ con O₂ in quanto si avrebbe la seguente reazione:



Il rischio è quello di consumare reagente inutilmente (danno economico) andando a peggiorare anche le emissioni (danno ambientale).

Altre reazioni che possono che danni e problemi al catalizzatore sono:



Inoltre come si può vedere in figura 1.1 per migliorare l'efficienza del sistema si antepone un reattore catalitico di ossidazione che elimini il particolato presente.

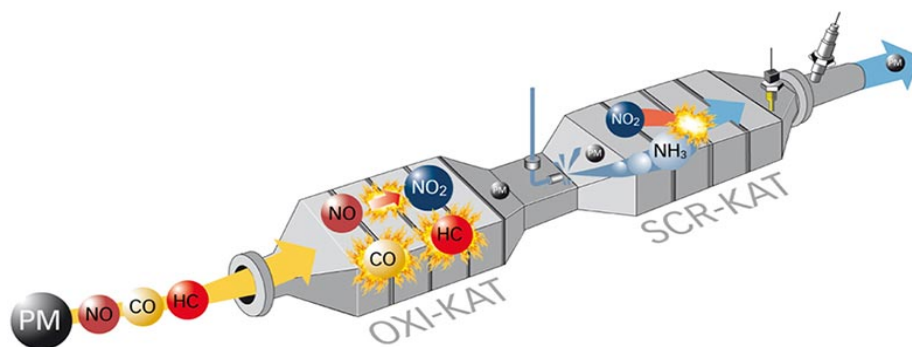


Figura 1.1: Esempio di miglioramento del processo SCR, sfruttando un'ossidazione catalitica prima della reazione di riduzione.

L'acido solforico corrode e disattiva il catalizzatore mentre il solfato d'ammonio si deposita a basse temperature disattivando il catalizzatore per effetto "masking". Il tenore di V_2O_5 deve essere mantenuto a livelli bassi per evitare che questo catalizzi anche la reazione di ossidazione dell'anidride solforosa

Le principali problematiche di questo sistema di abbattimento degli ossidi di azoto sono due:

La corrente di fumi contiene una percentuale di NO_x generalmente inferiore all'1%. Risulta dunque fondamentale ottenere una corretta miscelazione tra la corrente dei fumi e quella di ammoniaca, per permettere ai reagenti di entrare a contatto. Questo problema si riflette anche nel fenomeno dell'"ammonia slip": immettere l'ammoniaca stechiometrica provocherebbe la sua presenza nei fumi, poiché nelle parti finali dell'abbattitore la concentrazione di NO_x sarebbe troppo bassa per ottenere la reazione completa di tutte le molecole di ossido di azoto presenti nei fumi. Questo fenomeno è altamente indesiderato, in quanto l'ammoniaca è ancora più dannosa degli NO_x stessi, e per questo l'efficienza, calcolata come rapporto tra, la differenza di concentrazione di ossidi di azoto entranti meno quella di ossidi di azoto uscenti, e la concentrazione di quelli entranti, di questi sistemi non va generalmente oltre l'85%.

La corrente di fumi miscelati ad ammoniaca deve essere equamente distribuita su tutto il catalizzatore. Se infatti la corrente tendesse a concentrarsi su determinate zone del catalizzatore piuttosto che su di altre l'efficienza del sistema diminuirebbe sensibilmente

Con le dovute differenze dal punto di vista applicativo, la riduzione selettiva catalitica è utilizzata in diversi settori dell'industria:

- motori Diesel;
- turbine a gas;
- centrali termiche.

Il trattamento dei gas di scarico dei motori a ciclo Diesel è quello su cui si basa questa tesi. A differenza delle applicazioni su impianti di grandi dimensioni, il riducente utilizzato per la reazione chimica è un prodotto specifico, l'AdBlue, una soluzione di urea e acqua demineralizzata creato appositamente per soddisfare le esigenze dell'*Automotive*. I motivi principali che hanno portato a questa scelta sono:

- Dotare i veicoli di serbatoi pressurizzati per lo stoccaggio dell'ammoniaca presenta inconvenienti tecnici;
- Dotare gli impianti di distribuzione di carburante di appositi dispositivi di stoccaggio e distribuzione dell'ammoniaca presenta difficoltà tecniche e di carattere normativo;
- L'AdBlue non è classificata come sostanza pericolosa;
- Lo stoccaggio dell'AdBlue (negli impianti di distribuzione carburanti come a bordo dei veicoli) non presenta particolari inconvenienti tecnici.

L'impianto SCR applicato su veicoli per trazione terrestre è costituito dai seguenti componenti:

- Serbatoio dell'AdBlue. In genere può contenere diverse decine di litri di soluzione. Il bocchettone ha forma e dimensione tale da impedire l'accidentale introduzione di gasolio. Il bocchettone è inoltre dotato di un dispositivo magnetico, il cui scopo è quello di impedire che la soluzione venga versata in recipienti non idonei. Il dispositivo magnetico attiva un'elettrovalvola posta sull'erogatore, che comanda l'erogazione della soluzione;
- indicatore di livello. Con classico funzionamento a galleggiante, invia alla centralina di controllo informazioni sul livello e sulla temperatura della soluzione nel serbatoio, per comandare, tramite apposita valvola deviatrice, il passaggio dell'acqua calda proveniente dal vano motore;
- gruppo di pompaggio. Contiene la pompa volumetrica e la centralina di comando;
- catalizzatore. Al suo interno viene iniettata la soluzione contenente l'agente riducente. A causa delle alte temperature dei gas di scarico, la soluzione si decompone, immediatamente, in ammoniaca e anidride carbonica. Allo stesso tempo, l'iniezione abbassa la temperatura dei gas di scarico. In queste condizioni, avvengono le reazioni di riduzione degli NOx precedentemente riportate.

Capitolo 2

La permeazione

A differenza dei materiali metallici o dei vetri, i polimeri non sono impermeabili e permettono alle molecole penetrare attraverso di essi, durante un processo piuttosto complesso e composto essenzialmente di tre fasi, assorbimento, diffusione e desorbimento, che viene identificato con il nome di permeazione. Conoscere e misurare la permeabilità delle materie plastiche ai principali fluidi usati nell'industria chimica (acqua, anidride carbonica, idrocarburi, ammoniaca,...), è ormai diventato una parte indispensabile del sistema di controllo qualità. Il settore che più fra tutti risulta essere influenzato dalla permeazione è quello alimentare, dove, l'utilizzo di film plastici di protezione dall'ambiente esterno, ricopre un ruolo fondamentale nel mantenimento delle proprietà organolettiche del prodotto finale. La correlazione tra i cambiamenti nella permeabilità del pacchetto e la conseguente azione degli agenti permeanti nella qualità del prodotto è fondamentale. Influenze esterne come temperatura, umidità o pressione così come la struttura, composizione o cristallinità della plastica hanno un enorme impatto sul fenomeno della permeazione e quindi sulla qualità del prodotto confezionato. Allo stesso modo, diventa di estrema importanza, nella protezione di un metallo da un ambiente corrosivo sfruttando un film polimerico, conoscere profondamente la capacità di permeare, attraverso il film polimerico, delle specie a contatto con esso.

2.1 Assorbimento e fenomeni di trasporto in polimeri amorfi e semicristallini

L'assorbimento e il trasporto di molecole attraverso i materiali polimerici risulta un fenomeno vasto e complesso, perciò risulterebbe molto complicato definire la capacità di permeazione di un fluido attraverso un film polimerico, senza aver prima compreso i modelli teorici che ci stanno dietro. Perciò in questo paragrafo saranno analizzate alcune teorie che si propongono di spiegare la cinetica dell'assorbimento.

2.1.1 Assorbimento e trasporto di gas in polimeri amorfi

Il trasporto di piccole molecole attraverso i polimeri amorfi è governato da meccanismi di assorbimento/desorbimento e di diffusione. I polimeri allo stato gommoso, cioè con una temperatura di transizione vetrosa inferiore a quella dell'ambiente in cui si trovano, hanno un comportamento che, essenzialmente, li riconduce a liquidi con alto peso molecolare dove, le molecole di soluto si dissolvono nella matrice e diffondono. Invece nei polimeri vetrosi le molecole si dissolvono e diffondono sia nella densa regione della matrice polimerica sia negli interstizi, che derivano dall'eccesso di volume, presenti tra le catene polimeriche. Il secondo meccanismo di trasporto non è presente nei polimeri gommosi in quanto essi si trovano in uno stato di equilibrio e non hanno, quindi, eccessi di volume.

2.1.2 La solubilità

La solubilità S di una molecola in un polimero è normalmente definita, in condizioni di equilibrio termodinamico, dal rapporto c/P dove c è la concentrazione del gas nel polimero e P è la pressione parziale del gas. La dipendenza della solubilità (S) dalla temperatura può essere espressa tramite la relazione di Van't Hoff:

$$\frac{d(\ln S)}{dT} = \frac{\Delta H_s}{RT^2} \quad (2.1)$$

L'equazione 2.1 può essere integrata facilmente a:

$$S = S_0 e^{\frac{\Delta H_s}{RT}} \quad (2.2)$$

dove S_0 è un termine indipendente dalla temperatura, ΔH_s è il calore di assorbimento ed R è la costante dei gas [$8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$]. La solubilità dei gas è legata alla temperatura tramite l'equazione .2 (una relazione di Arrhenius), con un calore di assorbimento ΔH_s che può essere sia positivo che negativo essendo direttamente legato all'energia di interazione polimero-particella: si assiste generalmente ad un processo endotermico nel caso di piccole molecole che si dissolvono ad esempio in elastomeri, mentre si ha un processo esotermico se l'energia d'assorbimento sviluppata

eccede l'energia necessaria per creare nel polimero "i fori" che consentano il passaggio delle molecole.

2.1.3 Assorbimento e trasporto di gas in polimeri cristallini

Recenti studi sul trasporto di gas in polimeri semicristallini, come, ad esempio, il Polietilene, hanno indicato che le molecole vengono assorbite e diffondono attraverso la regione amorfa del polimero restando escluse dalle zone cristalline del materiale; tali regioni sembrano comportarsi come barriere non assorbenti e impermeabili, disperse nel mezzo amorfo del polimero.

La concentrazione "c" dei gas viene descritta in genere tramite l'equazione:

$$c = S\Phi_a P \quad (2.3)$$

dove Φ_a è la frazione amorfa del polimero, S è la solubilità per polimeri puramente amorfi e P è la pressione all'esterno del polimero.

In tabella 2.1 sono riportati i valori a temperatura ambiente di solubilità e del calore di assorbimento di alcuni polimeri (amorfi e semicristallini) per i gas più comuni.

Tab. 2.1: Solubilità di gas semplici nei polimeri ($S(298)$ in $\text{cm}^3(\text{STP}/\text{cm}^3\text{bar})$)

| Polimero | Solubilità | | | ΔH_s (kJ/mol) | | |
|-------------------------|------------|-------|------|-----------------------|-------|-------|
| | N2 | O2 | CO2 | N2 | O2 | CO2 |
| Polibutadiene | 0.045 | 0.097 | 1.00 | 4.2 | 1.3 | -8.8 |
| Poli(dimetil butadiene) | 0.046 | 0.114 | 0.91 | 3.8 | 0.8 | -6.6 |
| Poliisobutilene | 0.055 | 0.122 | 0.68 | 1.7 | -0.5 | -8.8 |
| Polietilene H.D. | 0.025 | 0.047 | 0.35 | 2.1 | -1.7 | -5.3 |
| Polietilene L.D. | 0.025 | 0.065 | 0.46 | 7.9 | 2.5 | 0.4 |
| PET | 0.039 | 0.069 | 1.3 | -11.4 | -13.0 | -31.4 |
| Poli(cloruro di vinile) | 0.024 | 0.029 | 0.48 | 7.1 | 1.3 | -7.9 |

2.2 Modelli per descrivere l'assorbimento

2.2.1 La legge di Henry

La legge di Henry stabilisce una relazione lineare tra la concentrazione c e la sua pressione parziale P [Mahan B.H., *Chimica*, 1983, Ambrosiana, Milano]:

$$c = SP \quad (2.4)$$

S è la solubilità detta anche costante di Henry.

Più in generale tale relazione può essere espressa in termini di attività a della molecola che diffonde nel polimero:

$$c = S'a \quad (2.5)$$

dove l'attività è definita come rapporto tra il coefficiente di attività per la pressione del gas e la pressione di vapore dello gas.

La legge di Henry descrive bene l'assorbimento di gas in polimeri gommosi.

2.2.2 Modello di Flory-Huggins

Il modello di Flory-Huggins descrive bene l'assorbimento di vapori organici in polimeri privi di *crosslinks* (reticolazioni) o gommosi e l'assorbimento di acqua in polimeri idrofobici:

$$\ln a = \ln \Phi_1 + 1 - \Phi_1 + \chi(1 - \Phi_1)^2 \quad (2.6)$$

dove Φ_1 è la frazione volumetrica del penetrante e χ è un termine energetico che tiene conto dell'interazione tra molecola e polimero. Il valore di Φ_1 dipende dalla concentrazione delle particelle penetranti nel polimero secondo la relazione:

$$\Phi_1 = \frac{(c/0.0224)\bar{V}_1}{1 + (c/0.0224)\bar{V}_1} \quad (2.7)$$

dove \bar{V}_1 è il volume parziale molare del gas nel polimero. Il fattore 0,0224 rappresenta il volume occupato (espresso in metri cubi) da una mole di ogni gas ideale a temperatura e pressione standard. Il termine χ nell'equazione .7 è un parametro associato all'interazione polimeri-solvente.

2.2.3 Modello dell'assorbimento in due fasi

La solubilità dei gas nei polimeri vetrosi può assumere valori anche di un ordine di grandezza maggiore che nei polimeri allo stato gommoso. Inoltre a causa dell'assenza di equilibrio nei polimeri vetrosi, la storia del polimero può influenzare notevolmente la solubilità dei gas. Questo

modello ha trovato un riscontro notevole per la descrizione dell'assorbimento di gas nei vari polimeri vetrosi, la concentrazione c è data da:

$$c = SP + C'_H \frac{bP}{1 + bP} \quad (2.8)$$

dove S è la solubilità, C'_H e b due costanti, definite rispettivamente come la capacità e l'affinità di Langmiur. Tale modello assume che la molecola che penetra, possa dissolversi sia nel denso volume del polimero, con una solubilità caratterizzata dalla legge di Henry, sia attraverso l'eccesso di volume, dovuto al non equilibrio dello stato vetroso. La quantità di volume in eccesso è caratterizzata dalla costante C'_H . Se la temperatura aumenta, C'_H diminuisce e risulta zero in prossimità della temperatura di transizione vetroso: nei polimeri gommosi, quindi, rimane valida solo la legge di Henry.

2.3 Il processo di permeazione nei polimeri

2.3.1 Le leggi di Fick per la diffusione nei polimeri

Il processo della diffusione di molecole in materiali polimerici, come ad esempio nel PEEK, è generalmente ben descritto dalle leggi di Fick. La prima legge stabilisce la proporzionalità tra il flusso ed il gradiente della concentrazione:

$$F = -D\nabla c \quad (2.9)$$

Il flusso è definito come la quantità di soluto che diffonde attraverso una superficie unitaria nell'unità di tempo (s), mentre D [cm²s⁻¹] è il coefficiente di diffusione.

Partendo dalla legge di conservazione della massa:

$$\nabla F = -\frac{\partial c}{\partial t} \quad (2.10)$$

Sostituendo l'equazione 2.10 nella 2.9 e supponendo che il coefficiente di diffusione D non dipenda dalla concentrazione, si ottiene la seconda legge di Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (2.11)$$

Quest'equazione, invece, stabilisce la proporzionalità tra la variazione di concentrazione nel tempo e il gradiente della concentrazione. In tabella 2.2 sono riportati i valori di diffusività di alcuni fra i polimeri più utilizzati a livello industriale.

Tab.2.2. Diffusività di gas in vari polimeri comunemente utilizzati (D_0 in cm^2/s ; E_D/R in 10^3K)

| Polimero | N_2 | | O_2 | | H_2 | |
|-------------------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|
| | D_0 | $\frac{E_D}{R}$ | D_0 | $\frac{E_D}{R}$ | D_0 | $\frac{E_D}{R}$ |
| Polibutadiene | 0.22 | 3.6 | 0.15 | 3.4 | 0.053 | 2.55 |
| Gomma di silicone | 0.001 | 1.35 | 0.001 | 1.1 | 0.003 | 1.1 |
| Gomma di poliuretene | 55 | 5.35 | 7 | 5.1 | 0.98 | 3.8 |
| Polietilene H.D. | 3.3 | 4.5 | 0.43 | 4.4 | / | / |
| Polietilene L.D. | 5.15 | 4.95 | 4.48 | 4.8 | / | / |
| PET | 0.058 | 5.25 | 0.38 | 5.5 | / | / |
| Polistirene | 0.125 | 4.25 | 0.125 | 4.15 | 0.004 | 2 |
| Poli(cloruro di vinile) | 295 | 7.45 | 42.5 | 6.55 | 5.9 | 4.15 |
| Poli(acetato di vinile) | 30 | 6.15 | 6.31 | 5.55 | 0.013 | 2.6 |

2.3.2 Permeazione attraverso una membrana polimerica

La permeazione è un fenomeno costituito di tre fasi che si influenzano reciprocamente:

- Il gas viene adsorbito sulla superficie della membrana polimerica;
- il gas diffonde attraverso il volume di polimero;
- Il gas viene rilasciato dopo aver attraversato il materiale.

Si consideri, dunque, la diffusione attraverso una membrana infinitamente grande e di spessore ℓ , coefficiente di diffusione D e concentrazione c_1 sulla superficie d'ingresso e c_2 sulla superficie d'uscita. Una volta che lo stazionario viene raggiunto l'equazione (2.9) può essere riscritta come:

$$F_x = -D \left(\frac{c_2 - c_1}{\ell} \right) \quad (2.12)$$

dove x è la direzione perpendicolare alla superficie della membrana.

La quantità totale di gas (Q) che passa attraverso la superficie d'ingresso di area A in un intervallo di tempo t diventa perciò:

$$Q = -DA t \left(\frac{c_2 - c_1}{\ell} \right) \quad (2.13)$$

E nel caso in cui sia applicabile la legge di Henry ad entrambe le superfici

$$S = \frac{c_1}{P_1} = \frac{c_2}{P_2} \quad (2.14)$$

otteniamo:

$$Q = -DAS t \left(\frac{P_2 - P_1}{\ell} \right)$$

(2.15)

Si definisce il prodotto tra coefficiente di diffusione e coefficiente di solubilità, coefficiente di permeazione o di permeabilità $\dot{P} = DS$.

Il coefficiente di permeazione non dipende solamente dalla struttura chimica del polimero, ma anche da alcuni fattori fisici come la densità, il livello di cristallinità, e l'orientazione; tuttavia la struttura chimica può essere considerata come il fattore predominante.

Esempi di valori del coefficiente di permeazione per gas e polimeri diversi sono esposti in tabella 2.3.

Tab2.3. Valori del coefficiente di permeazione per diversi polimeri e gas, misurati tra 20 e 30 °C. Le unità di misura sono $\text{cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{atm}^{-1}$. In questa tabella k corrisponde al coefficiente di solubilità S .

| Polimero | H_e ($k \times 10^8$) | N_2 ($k \times 10^8$) | O_2 ($k \times 10^8$) | CO_2 ($k \times 10^8$) | H_2O ($k \times 10^8$) |
|------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Fluoroelastomero | 9 – 16 | 0.05 – 0.3 | 1.0 – 1.1 | 5.8 – 6.0 | 40 |
| Bruna-N | 5.2 – 6 | 0.2 – 2 | 0.7 – 6.0 | 4.8 – 5.7 | 760 |
| Bruna-S | 18 | 4.8 – 5 | 13 | 94 | 1800 |
| Neoprene | 10 – 11 | 0.8 – 1.2 | 3 – 4 | 19 – 20 | 1400 |
| Butile | 5.2 – 8 | 0.24 – 0.35 | 1.0 – 1.3 | 4 – 5.2 | 30 – 150 |
| Silicone | – | – | 76 – 460 | 460 – 2300 | 8000 |
| Teflon | – | 0.14 | 0.04 | 0.12 | 27 |
| Poliimmide | 1.9 | 0.03 | 0.1 | 0.1 | – |

2.3.3 La dipendenza dalla temperatura della permeazione

Il coefficiente di diffusione ha una dipendenza dalla temperatura di tipo Arrhenius, secondo la relazione:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_D}{RT}} \quad (2.12)$$

Avendo definito il coefficiente di permeabilità \dot{P} , come prodotto per S , coefficiente di solubilità, ottengo:

$$\dot{P} = D * S \quad (2.13)$$

Ora sostituendo nell'equazione 2.13, la 2.12 e la 2.2, ottengo:

$$\begin{aligned} \dot{P} &= D_0 e^{-\frac{E_D}{RT}} S_0 e^{-\frac{\Delta H_s}{RT}} = \\ &= D_0 S_0 e^{-\frac{(E_D + \Delta H_s)}{RT}} \end{aligned} \quad (2.14)$$

Perciò si può affermare che la barriera costituita dal polimero aumenta con la temperatura e che le membrane con maggiore effetto barriera, sono quelle più sensibili ai cambiamenti di temperatura.

La presenza di umidità influenza maggiormente la permeabilità dei polimeri che hanno una spiccata idrofilicità, l'effetto sui polimeri idrofobici risulta essere molto meno evidente.

2.3.4 Modello del Time Lag

Questo modello è stato applicato con successo a una grande varietà di sistemi polimero-gas, esso unisce la valutazione del trasporto allo stazionario ad un'analisi del primo transitorio. La sua importanza risiede nel fatto che il coefficiente di permeabilità \dot{P} e il coefficiente di diffusività D possono essere determinati con un unico esperimento, mentre il coefficiente di solubilità S dall'equazione .13.

Si consideri ora un film polimerico di spessore ℓ in cui la concentrazione è c_1 , per $x = 0$, c_2 per $x = \ell$ (molto inferiore a c_1 ed approssimabile a zero) e c_0 all'interno della membrana (anch'essa approssimabile a zero), in figura 3.1 è mostrato l'apparato usato per la conduzione dell'esperimento.

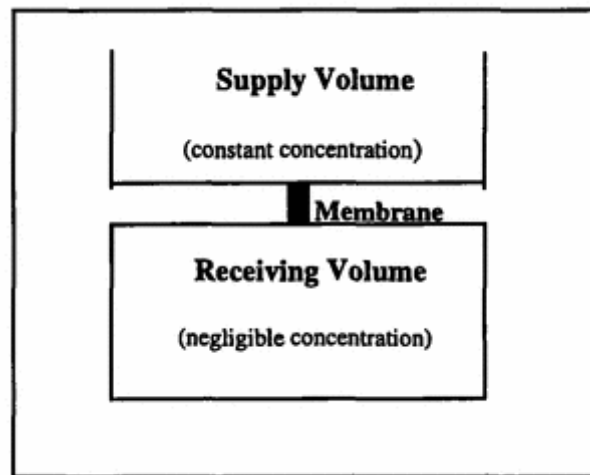


Fig. 2.1: Rappresentazione schematica dell'apparato usato per l'esperimento time-lag.

Considerando la diffusione come un fenomeno unidirezionale e sfruttando particolari condizioni al contorno, Barrer (1939), che adattò il modello dinamico di Daynes (1920), usando un valore costante per D , fu in grado di risolvere la seconda legge di Fick, equazione .11, giungendo alla seguente relazione:

$$c = c_1 - c_1 \frac{x}{\ell} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} - \left(\frac{c_1}{n} \right) \sin \left(\frac{n\pi x}{\ell} \right) e^{-\left(\frac{Dn^2\pi^2 t}{\ell^2} \right)} \quad (2.15)$$

dove si definisce l'evoluzione, nel tempo, della concentrazione di permeante nel polimero.

Ora applicando la prima legge di Fick, equazione .11, si ottiene la quantità di gas che emerge da un elemento di area unitaria sulla membrana per $x = \ell$:

$$q_t = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=\ell} \quad (2.16)$$

Sostituendo l'espressione di c , ricavata nell'equazione 2.15, nell'espressione 2.16 e integrando poi rispetto al tempo t , si ottiene la quantità totale di gas Q_t che ha attraversato la membrana nel tempo t :

$$Q_t = \ell c_1 \times \left(\frac{Dt}{\ell^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} e^{-\left(\frac{Dn^2\pi^2 t}{\ell^2}\right)} \right) \quad (2.17)$$

Quando lo stazionario viene raggiunto, il tempo trascorso è sufficientemente grande da rendere trascurabile il termine esponenziale presente nell'equazione .

Perciò, l'espressione per la quantità totale di gas permeato attraverso la membrana, raggiunto lo stazionario, diventa:

$$Q_t = \frac{Dc_1}{\ell} \left(t - \frac{\ell^2}{6D} \right) \quad (2.18)$$

Dall'equazione .18 si può calcolare l'intercetta sull'asse dei tempi τ_L :

$$\tau_L = \frac{\ell^2}{6D} \quad (2.19)$$

τ_L è definito time lag o ritardo e viene utilizzato per il calcolo del coefficiente di diffusione D partendo dai dati sperimentali. Il diagramma in figura 2.2 mostra un esempio di calcolo del tempo di ritardo (*time-lag*) sfruttando l'intercetta con l'asse dei tempi.

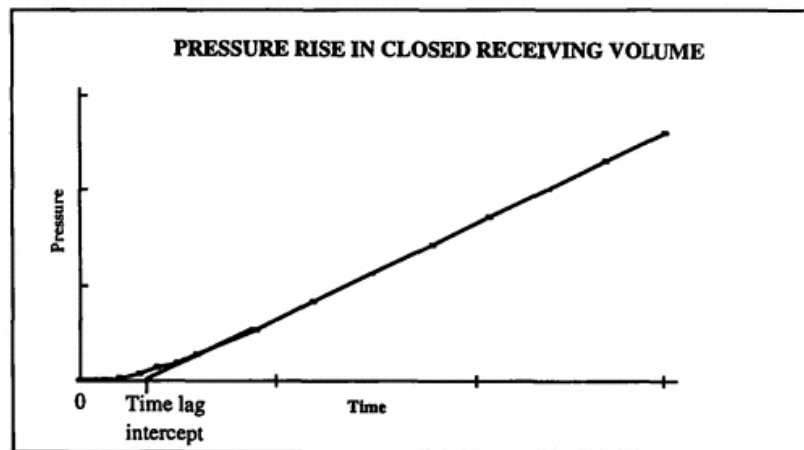


Fig. 2.2. Il diagramma in figura mostra la risposta (sezione curvilinea) sulla pressione e il calcolo del ritardo (*time lag*) prima che il flusso raggiunga lo stazionario nel volume che riceve il flusso (sezione rettilinea).

2.4 Fattori che influenzano la permeazione

Nei precedenti paragrafi sono stati accennati alcuni fattori, come la cristallinità del polimero, il volume libero (medio) e la mobilità delle catene, che influenzano sostanzialmente la permeazione. L'obiettivo di questo paragrafo è quello di analizzare e comprendere l'effetto dei vari parametri polimero sul processo di permeazione del materiale plastico. Verrà inoltre analizzato l'effetto generato da questi fattori sui coefficienti di solubilità e diffusione, e quindi sul coefficiente di permeazione.

2.4.1 Volume libero

Il comportamento di un dato penetrante varia da un polimero all'altro. Le proprietà di trasporto dipendono dal volume libero all'interno del polimero e dalla mobilità dei segmenti delle catene polimeriche. Tale mobilità è influenzata dal grado di insaturazione del polimero, dal suo grado di *crosslinking*, dal grado di cristallinità e dalla natura dei sostituenti presenti. La teoria molecolare del volume libero postula che il movimento delle molecole di gas sia indipendente dal volume libero disponibile nella matrice polimeriche, così come, dall'energia sufficiente delle molecole di gas di superare le forze attrattive tra le catene. Il concetto di volume libero è stato impiegato per descrivere la natura non equilibrata del polimero. Nel 1960 Fujita propose la presenza di volume libero all'interno di un polimero. Il concetto è basato sulla presenza di tre componenti per il volume specifico di ogni polimero: volume occupato dalle macromolecole, volume libero interstiziale e volume libero delle cavità che è grande a sufficienza da permettere il trasporto di gas. La dipendenza delle proprietà di trasporto di un penetrante in un polimero dall'impaccamento delle catene è spesso descritto impiegando correlazioni che coinvolgono la frazione di volume libero (*Fraction of Free Volume, FFV*) dei polimeri. Esso è costituito dal quantitativo complessivo di vuoti statici creati per impaccamento inefficiente delle catene o vuoti transitori creati da riarrangiamenti di catena indotti termicamente. Più numerosi e di maggiori dimensioni sono questi percorsi preferenziali alla diffusione, più velocemente le molecole migrano attraverso il polimero. La frazione di volume libero è definita come:

$$FFV = \frac{V_{SP} - V_0}{V_{SP}} \quad (2.20)$$

dove V_{SP} è il volume specifico di bulk del polimero, mentre V_0 è il volume occupato dalle catene di polimero. Il volume occupato è solitamente stimato per mezzo del metodo di Bondi (1964) come segue:

$$V_{SP} = 1,3V_0 \quad (2.21)$$

con V_0 volume di Van Der Waals determinabile con metodo di contribuzione a gruppi (Van Krevelen, 1990). FFV è stato correlato al coefficiente di diffusione mediante l'equazione di Doolittle (Cohen e Turnbull, 1959):

$$D = A \exp\left(\frac{-B}{FFV}\right)$$

(2.22)

dove A e B sono costanti empiriche. Maggiore è FFV , più grande è il coefficiente di diffusione. La dipendenza della solubilità di FFV è solitamente debole rispetto a quella della diffusività, specialmente nei polimeri amorfi. Per tale motivo spesso la permeabilità segue una dipendenza dal volume libero simile alla diffusività del penetrante. Diversi tentativi sono stati condotti per correlare l' FFV dei polimeri con la permeabilità di gas. Come mostrato in Figura 2.3, una correlazione lineare è stata identificata tra il logaritmo del coefficiente di permeabilità dell'ossigeno e l'inverso dell' FFV in diverse famiglie di polimeri amorfi, vetrosi e polimeri a cristalli liquidi ad elevata barriera.

Molti polimeri barriera sono materiali vetrosi, dal momento che la loro temperatura d'impiego è al di sotto della loro temperatura di transizione vetrosa. Nei polimeri vetrosi, che sono materiali di non-equilibrio, il volume libero può essere alterato fino ad un certo grado mediante la storia termica del campione. Per esempio elevate velocità di raffreddamento creano un elevato volume libero nello stato vetroso, e vice versa. Un modo più significativo per alterare il volume libero è variare la struttura chimica, per esempio, mediante l'aggiunta o la rimozione di gruppi pendenti sulla catena principale del polimero. La presenza di gruppi polari con bassi volumi specifici possono ridurre il volume libero facilitando un più efficace impaccamento delle catene di polimero dovuto a più forti interazioni tra di esse (Singh e Koros, 1998).

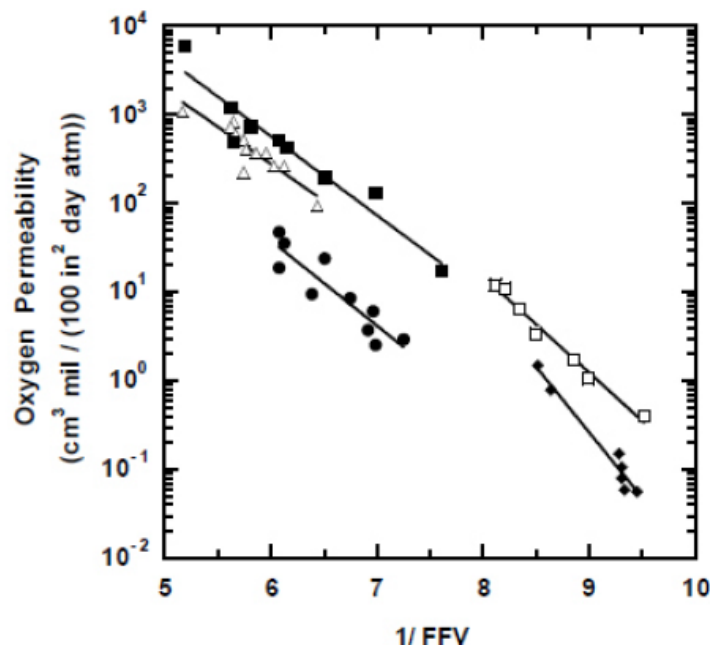


Figura 2.3 – Correlazione della permeabilità dell'ossigeno con la frazione di volume libero del polimero per diverse famiglie di polimeri amorfi, vetrosi e polimeri a cristalli liquidi (Weinkauff e Paul, 1992). (■) Polistirene (35°C), (Δ) Policarbonato (35°C), (●) Poliesteri (30°C), (□) Poliammidi (25°C), (◊) Polimeri a cristalli liquidi

2.4.2 Temperatura di transizione vetrosa

Uno dei parametri più importanti che influisce sulla mobilità delle catene e di conseguenza sulla permeabilità di un polimero è la temperatura di transizione vetrosa (T_g). Ciò è dovuto al fatto che nel passaggio dallo stato vetroso a quello gommoso si ha un significativo aumento del volume libero all'interno del polimero. Essendo, infatti, la transizione vetrosa una transizione del secondo ordine, essa determina una discontinuità nel volume specifico del polimero che permette movimenti cooperativi di grossi segmenti di catena, favorendo la permeazione nei polimeri contraddistinti da una bassa T_g . La presenza, o l'introduzione, di gruppi sostituenti ingombranti o polari in catena spesso incrementa la rigidità della catena stessa, portando ad un aumento della temperatura di transizione vetrosa, un miglioramento delle proprietà meccaniche e un incremento della densità di impaccamento delle catene. Gruppi laterali ingombranti come i gruppi aromatici diminuiscono la flessibilità della catena, aumentano la T_g e, quindi, riducono i coefficienti di diffusione del penetrante. Legami flessibili, come eteri o gruppi metilene, producono l'effetto opposto. I rilassamenti di catena al di sotto della transizione vetrosa sono un'altra indicazione del moto molecolare e sono state osservate correlazioni delle permeabilità di O_2 e CO_2 con rilassamenti di questo tipo all'interno di famiglie di poliesteri amorfi e copoliesteri. Tuttavia, l'esatta natura dei moti molecolari che controllano la diffusione del penetrante sono complessi e non chiari e quindi la T_g e i rilassamenti allo stato gommoso non forniscono, in generale, correlazioni predittive con la diffusività del penetrante. Cambiamenti nella struttura molecolare del polimero spesso modificano più di un singolo fattore che influenza la permeabilità e l'effetto complessivo può essere difficile da anticipare. Per esempio, come già asserito in precedenza, l'inserimento di gruppi laterali ingombranti può irrigidire le catene polimeriche, da cui ci si aspetterebbe una riduzione dei coefficienti di diffusione. Tuttavia, la medesima modifica può anche diminuire l'impaccamento delle catene in fase amorfa e ridurre il livello di cristallinità nel polimero, fattori che dovrebbero aumentare i coefficienti di diffusione. Di conseguenza il risultato netto di questi effetti competitivi può essere difficile da predire a priori.

2.4.3 Cristallinità

L'incremento della cristallinità in un polimero solitamente diminuisce la permeabilità del gas (Tabella .1). La cristallinità influenza sia il coefficiente di solubilità che quello di diffusione. Per la maggior parte dei polimeri e penetranti di interesse, le regioni cristalline, che sono molto più dense e ordinate rispetto a quelle amorfe, precludono il sorbimento del penetrante e riducono, perciò, la solubilità. Inoltre, la presenza di cristalliti impermeabili in una matrice polimerica agisce come una barriera alla diffusione, incrementando la lunghezza del percorso che il gas deve effettuare e, in alcuni casi, incrementando la rigidità di catena, fattore che contribuisce a sua volta alla riduzione del coefficiente di diffusione (Weinkauff e Paul, 1990).

Tabella 2.4. Effetto della cristallinità sulla permeabilità dei polimeri

| Polimero | Morfologia | Permeabilità all'ossigeno [cc·mil/(100 in ² ·day·atm)] |
|-------------------|---|--|
| EVOH ¹ | 58% di cristallinità (non orientato) | 0.71 |
| | 68% di cristallinità (orientato uniassialmente) | 0.25 |
| | 70% di cristallinità (orientazione bi-assiale) | 0.15 |
| LDPE ² | 50% di cristallinità | 480 |
| | 75% di cristallinità | 110 |
| PET ² | 10% di cristallinità | 10 |
| | 50% di cristallinità | 5 |
| PP ² | Atattico (bassa cristallinità) | 250 |
| | Isotattico (elevata cristallinità) | 150 |

¹ Dati misurati a 20°C e 100% di umidità relativa per un EVOH al 32% molare in etilene

² Dati misurati a 23°C e al 50% di umidità relativa

Mentre la dimensione, la forma e l'orientazione dei cristalliti solitamente non influiscono in maniera significativa sulla solubilità del gas nel polimero, questi fattori possono essere importanti nella diffusione di penetranti gassosi. Micheals et al. (1963) hanno espresso l'effetto della cristallinità sulla diffusione di un penetrante utilizzando il seguente modello:

$$D = \frac{D_a}{\tau\beta} \quad (2.23)$$

dove D_a è il coefficiente di diffusione del polimero amorfo, τ è l'impedenza geometrica (tortuosità) e β è un fattore di immobilizzazione della catena. Le regioni cristalline impermeabili forzano il penetrante a seguire percorsi tortuosi attraverso le regioni amorphe permeabili. Questo effetto è descritto per mezzo del fattore τ , che è il rapporto tra la distanza media viaggiata da una molecola di penetrante e lo spessore del campione. τ può essere una funzione complessa del contenuto cristallino così come della dimensione, della forma e dell'orientazione dei cristalliti. I cristalliti possono inoltre restringere la mobilità segmentale agendo come vulcanizzanti fisici (*physical crosslinks*). Questo effetto è preso in considerazione dal fattore β ed è generalmente più pronunciato nei polimeri gommosi flessibili come il PE. Nei polimeri vetrosi come il PET, la rigidità inerente della catena impone una maggiore impedenza alla mobilità rispetto ai cristallini e quindi β è pari a 1. Un modello a due fasi è spesso impiegato per descrivere la solubilità del penetrante in un polimero semicristallino:

$$S = S_A\phi_A \quad (2.24)$$

Dove S_A è il coefficiente di solubilità nelle regioni amorfe del polimero e φ_A è la frazione di volume della fase amorfa. Questo modello assume che la solubilità delle regioni cristalline sia nulla e che la presenza di cristalliti non modifichi il coefficiente di solubilità della fase amorfa. Per polimeri che vengono impiegati nelle applicazioni di *packaging* ad elevata barriera, l'assunzione di solubilità nulla nelle regioni cristalline è generalmente accurata. La seconda assunzione in base a cui la solubilità della fase amorfa è indipendente dal contenuto cristallino non è necessariamente verificata, in particolar modo nei polimeri vetrosi la cui organizzazione strutturale della fase amorfa può essere influenzata significativamente da comuni protocolli di processo (e.g. orientazione, *stretching*, invecchiamento, contatto con agenti che inducono la cristallizzazione, etc.) Ad ogni modo, il più semplice e comune modello per esprimere l'effetto della cristallinità sulla permeabilità di stato stazionario è basata su queste assunzioni ed è espressa dalla seguente relazione:

$$P = (S_A \varphi_A) \left(\frac{D_A}{\tau \beta} \right) \quad (2.25)$$

Nei polimeri vetrosi, le approssimazioni più utilizzate per τ e β sono $\tau = \varphi_A^{-1}$ e $\beta = 1$.

2.4.4 Orientazione delle catene

L'orientazione è una tecnica industriale comunemente utilizzata per aumentare la cristallinità di un polimero e di conseguenza migliorarne le proprietà meccaniche e, sotto certe condizioni, le proprietà barriera. Durante l'operazione di orientazione le catene di polimero sono tese in direzioni specifiche. Se un polimero è soggetto ad uno stress esterno immediatamente dopo la cristallizzazione le catene di polimero si allineano preferenzialmente nella direzione dello stress dal momento che le proprietà intrinseche della catena polimerica sono fortemente dipendenti dalla direzione. Lo *stretching* viene solitamente realizzato a temperature leggermente al di sotto del punto di fusione, quando i cristalli sono parzialmente fusi e la forma desiderata viene mantenuta durante il raffreddamento. L'orientamento può essere uniassiale, se il materiale viene stirato in una sola direzione (quella della macchina), o bi assiale, se il materiale viene stirato in due direzioni ortogonali tra loro (direzione della macchina e direzione trasversale).

Il grado di orientazione raggiunto dalle catene è dipendente dal rapporto di stiro e da altre condizioni di processo. L'orientazione è solitamente caratterizzata dalla birifrangenza e quantificata per mezzo della funzione di orientazione di Herman, f :

$$f = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (2.26)$$

dove θ è l'angolo medio tra l'asse della catena del polimero e la direzione di stiro (*draw direction*). In funzione della modalità di deformazione e del processo fisico che avviene durante l'orientazione, la permeabilità può o incrementare, o diminuire con l'incremento dell'orientazione. I cristalliti polimerici impermeabili possono diventare orientati in strutture lamellari durante la deformazione, e questo processo solitamente diminuisce la diffusività grazie all'aumento della tortuosità del

percorso che il penetrante deve effettuare. Inoltre, il *drawing* di polimeri semicristallini può migliorare le proprietà barriera attraverso la cristallizzazione e orientazione indotte da stress della rimanente fase amorfa. Quindi, la riduzione nella permeabilità causata dall'orientazione dei polimeri cristallizzabili può essere maggiore rispetto a quella di polimeri non cristallizzabili. Per altri sistemi, tuttavia, sono stati riportati anche incrementi nella permeabilità a seguito di un'orientazione biassiale.

2.4.5 Copolimerizzazione

La copolimerizzazione è uno strumento importante per combinare le proprietà desiderabili di due o più materiali nello stesso polimero. Il polivinil alcool (PvOH), per esempio, possiede una delle più basse permeabilità all'ossigeno riportate in letteratura, in condizioni di assenza di umidità. Ciò è dovuto alle elevate interazioni tra catena e catena generate dalla formazione di legami a ponte idrogeno e domini cristallini che permettono di ottenere un elevato impaccamento del polimero. Il polimero, tuttavia, perde le sue proprietà barriera ad elevati valori di umidità relativa ed inoltre si dissolve in acqua. Le molecole di acqua possiedono un'elevata affinità per la matrice polimerica, determinando la cessazione delle interazioni secondarie tra le catene e plastificando il polimero. In questo stato le catene di polimero diventano flessibili e la permeabilità incrementa di alcuni ordini di grandezza. La plastificazione avviene quando la concentrazione del penetrante nella matrice polimerica è sufficientemente alta per favorire salti diffusivi di una molecola penetrante grazie alla presenza a livello locale di un'altra molecola penetrante. La riduzione della concentrazione di gruppi chimici capaci di dare interazioni a ponte di idrogeno in catena riduce la concentrazione di molecole d'acqua nel polimero. Un esempio di materiale sviluppato secondo questo approccio è il copolimero etilen-co-vinil alcool (EvOH). La frazione etilenica non polare del polimero serve a ridurre le possibili interazioni a ponte idrogeno nella matrice polimerica e quindi a ridurre la solubilità dell'acqua nel polimero. La maggiore resistenza dell'EvOH all'assorbimento di acqua costituisce un miglioramento rispetto al PvOH, ma le permeabilità sono ancora dipendenti dalla umidità relativa. La permeabilità all'ossigeno dell'EvOH è maggiore rispetto a quella del PvOH a secco, ma significativamente minore rispetto a quella del PE. Incrementando la frazione di componente etilenica nel copolimero si riduce la dipendenza dall'umidità relativa; tuttavia questa componente fornisce anche una maggiore flessibilità alla catena polimerica, incrementando la sua permeabilità ai gas. Variando il contenuto relativo di etilene e monomero di alcool vinilico si riescono ad ottimizzare le proprietà di barriera ai gas e di resistenza all'assorbimento di umidità da parte del materiale. In modo simile, miglioramenti delle proprietà barriera del PVC possono essere ottenute mediante copolimerizzazione con cloruro di vinile. Il polivinilidene cloruro (PVDC) omopolimero possiede basse permeabilità all'ossigeno con eccellenti proprietà di resistenza all'umidità, ma non è in generale impiegato come omopolimero. Nonostante una certa riduzione delle proprietà barriera, la copolimerizzazione con PVC sembra da preferire per bilanciare le proprietà meccaniche e di barriera del polimero risultante. Diminuendo la frazione di cloruro di vinile si ottengono maggiori permeabilità all'ossigeno e all'acqua. La copolimerizzazione di olefine

e monossido di carbonio in presenza di catalizzatore metallico porta alla formazione di polichetoni che possiedono eccellenti proprietà barriera combinate ad una elevata T_g . Il polimero possiede forti gruppi polari che determinano catene molto ordinate. Talvolta si ricorre all'aggiunta di una piccola frazione di propilene al copolimero per ridurre il punto di fusione e la temperatura di *processing*.

2.4.6 Fillers

La diffusione e il trasporto di polimeri caricati dipende dalla natura del filler, dal suo *aspect ratio*³, dal grado di adesione e dalla loro compatibilità con la matrice polimerica. Se il *filler* è inerte utilizzato è compatibile con la matrice polimerica, il *filler* occuperà il volume libero all'interno della matrice polimerica e creerà un percorso tortuoso per le molecole permeanti. Il grado di tortuosità dipende dalla frazione di *filler* e dalla forma e orientazione delle particelle. Maggiore è l'*aspect ratio* e più tortuoso è il percorso che il gas deve effettuare e di conseguenza più lungo è il processo di diffusione. Per contro, quando il *filler* è incompatibile con il polimero si tendono a formare vuoti all'interfaccia che portano ad un incremento nel volume libero del sistema e conseguentemente ad un incremento della permeabilità del polimero.

2.4.7 La Pressione

La dipendenza dei coefficienti P , D e S dalla pressione del gas penetrante è molto differente a seconda che ci si trovi ad una temperatura al di sotto o al di sopra della T_g del polimero. Quando i polimeri si trovano allo stato gommoso la dipendenza dalla pressione di questi coefficienti dipende a sua volta dalla solubilità del gas nei polimeri. Per esempio se i gas penetranti sono scarsamente solubili e non plastificano significativamente il polimero il coefficiente P così come quelli D e S sono indipendenti dalla pressione del gas penetrante. Questo è il caso di gas supercritici con T_c molto basse come il caso dei gas del gruppo dell'He (H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , etc.) la cui concentrazione nel polimero gommoso è all'interno dei limiti della legge di Henry anche ad elevate pressioni. Gas subcritici, come vapori organici, sono molto più solubili nei polimeri e, conseguentemente, il comportamento precedente si verifica solo a pressioni molto basse. Come la pressione del penetrante viene incrementata e i polimeri vengono plastificati sempre più dal gas penetrante, i coefficienti P , D e S incrementano rapidamente ed in alcuni casi anche esponenzialmente con l'incremento della pressione. Per contro tali coefficienti per polimeri vetrosi sono funzioni fortemente non lineari della pressione del gas penetrante. Tale comportamento è osservato anche quando il polimero non è eccessivamente plastificato dal gas penetrante. Questo comportamento è descritto in maniera soddisfacente dal modello "dual mode" che lo attribuisce all'eterogeneità dei polimeri vetrosi. In accordo con questo modello P e S diminuiscono e D aumenta all'aumentare

della pressione del penetrante; tutti e tre questi coefficienti raggiungono valori asintotici a pressioni sufficientemente elevate. Il modello *dual-mode sorption*, inoltre, mostra che i coefficienti di permeabilità, diffusione e solubilità devono diventare indipendenti dalla pressione a pressioni sufficientemente basse. Questo tipo di comportamento è stato osservato sperimentalmente, per un certo numero di gas, in molti polimeri vetrosi. Quando la concentrazione dei gas penetranti nei polimeri vetrosi diventa sufficientemente elevata da plastificare i polimeri, i coefficienti P , D e S devieranno rispetto al comportamento del modello di *dual-mode sorption* e incrementeranno all'aumentare della pressione.

2.4.8 Concentrazione del penetrante (o pressione parziale)

L'influenza della concentrazione di un penetrante sulla solubilità, diffusività e, di conseguenza, sulla permeabilità varia in dipendenza dal sistema penetrante-polimero. Polimeri gommosi e vetrosi tipicamente mostrano una ridotta o nessuna dipendenza della solubilità, diffusività e permeabilità dalla concentrazione per gas leggeri come H_2 , N_2 , O_2 etc. consistentemente con questa affermazione la Figura 3.4(A) sottostante mostra l'assenza di qualunque relazione della pressione di H_2 con la permeabilità del PE. Gas come la CO_2 che sono più solubili rispetto a gas leggeri, tipicamente possiedono una risposta pressione permeabilità in polimeri vetrosi che è simile a quella riportata in Figura 3.4(B). La permeabilità diminuisce monotonicamente con l'incremento della pressione come predetto dal modello *dual-sorption*. L'entità della permeabilità diminuisce in funzione del quantitativo del cosiddetto volume di eccesso di non-equilibrio nel polimero, che può incrementare con l'incremento della T_g , l'affinità del penetrante per il volume di eccesso di non-equilibrio e la mobilità del penetrante nel volume di eccesso di non-equilibrio rispetto alla mobilità nel volume libero di equilibrio. La permeabilità di un polimero gommoso in un vapore organico spesso mostra il comportamento riportato in Figura 3.4(C). L'incremento Biopolimeri e permeazione dei gas 31 monotonicamente nella permeabilità è spesso dovuto all'incremento nella solubilità del penetrante con l'incremento della pressione accoppiato con incrementi nella diffusività con incremento della pressione. La risposta mostrata in Figura 3.4(D) è tipica per penetranti fortemente interagenti (e.g. vapori organici) in polimeri vetrosi a pressioni parziali di penetrante sufficientemente elevate. Può essere visto come una sovrapposizione dei comportamenti nelle Figure 3.4(B) e 3.4(C). Il netto incremento nella permeabilità comincia quando il penetrante plastifica il polimero. La plastificazione avviene quando molecole di penetrante si dissolvono nella matrice del polimero a concentrazioni sufficienti da forzare la separazione di segmenti di catene, incrementando il volume libero, e di conseguenza, facilitando il moto dei segmenti di polimero. Questo aumento di mobilità, osservabile dalla depressione della T_g , determina un incremento della diffusione del penetrante e, di conseguenza, della permeabilità.

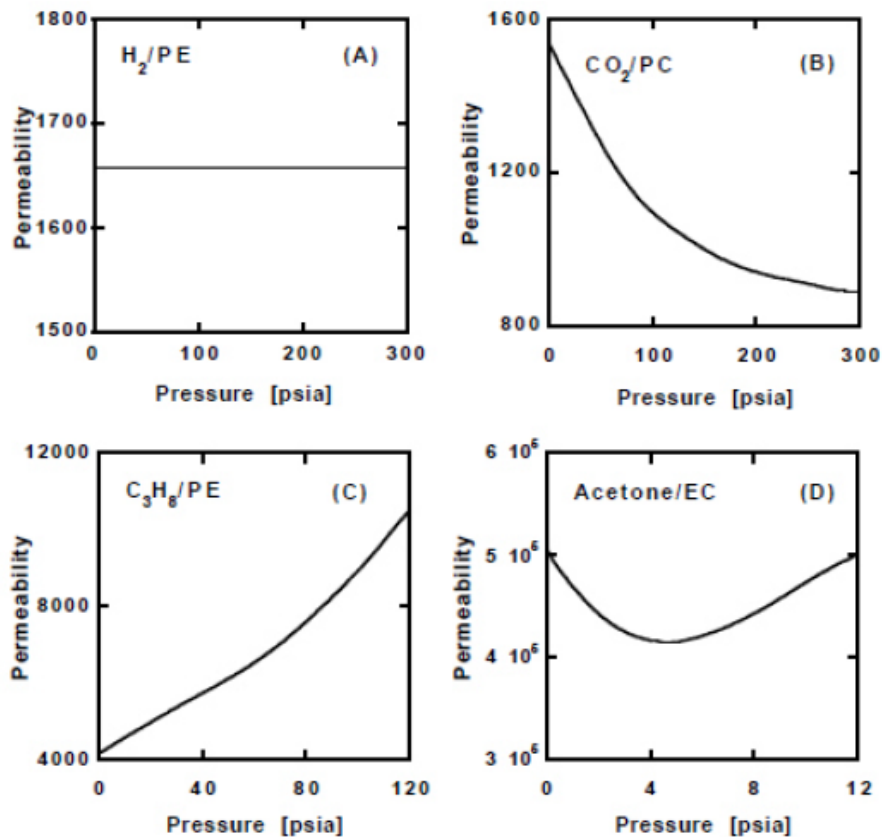


Figura 2.4 – Tipica dipendenza permeabilità-pressione in polimeri gommosi e vetrosi. (A) idrogeno in polietilene (PE) a 30°C, (B) anidride carbonica in policarbonato (PC) a 35°C, (C) propano in polietilene a 20°C, (D) acetone in etil cellulosa (EC) a 40°C. I valori di permeabilità hanno come unità di misura pari a ($\text{cm}^3 \text{ mil}/(100 \text{ in}^2 \text{ day atm})$).

2.4.9 Umidità

L'assorbimento di acqua può incrementare, diminuire, o non avere effetti sulla permeabilità di polimeri barriera. Per esempio, incrementando l'umidità relativa dallo 0 al 50%, incrementa di un ordine di grandezza la permeabilità all'ossigeno del cellophane (cellulosa rigenerata) e, l'esposizione al 90% di umidità relativa lo rimuove dalla classe di materiali ad elevata barriera a causa di un ulteriore incremento della permeabilità di più di un ordine di grandezza. Per il *packaging* di prodotti alimentari che richiedono la protezione contro l'ingresso di ossigeno dall'ambiente esterno, il cellophane è ricoperto o laminato con barriere all'acqua come le poliolefine. Altri polimeri barriera idrofilici, con l'eccezione di alcune poliammidi amorfe, perdono le loro proprietà barriera con l'incremento dell'umidità relativa. Questo accade perché l'acqua agisce come un plastificante e incrementa il volume libero del polimero. Tuttavia, a basse o moderate umidità relative, le poliammidi amorfe e il PET mostrano proprietà leggermente migliori con l'incremento dell'umidità relativa. Questo comportamento è stato spiegato stabilendo che dal momento che le molecole di acqua non rigonfiano il polimero, ma occupano, invece, parte dei siti di

volume libero del polimero, determinano una riduzione nella permeabilità di altri gas. I copolimeri del vinilidene cloruro, i copolimeri dell'acrilonitrile e le poliolefine, per esempio, non mostrano alcun effetto dell'umidità relativa sulla permeabilità del gas.

Capitolo 3

La corrosione

Per poter limitare un fenomeno, è necessario conoscere la teoria che lo descrive, anzi, risulta fondamentale, per poter fare delle previsioni sull'evoluzione che avrà nelle condizioni operative. Perciò si deve descrivere la teoria corrosione prima di poter iniziare dei test.

3.1 La corrosione dei metalli

Il termine corrosione (dal latino com- particella indicante insistenza, -erodere, per "consumare") indica un processo di consumo lento e continuo di un [materiale](#), che ha come conseguenze il peggioramento delle proprietà ottiche e fisiche del materiale inizialmente coinvolto. Possono essere attaccati da tale fenomeno molte tipologie di materiali, come vetri, cementi e ceramici, ma anche polimeri, sebbene il termine "corrosione" venga comunemente associato ai materiali metallici.

La corrosione dei metalli può essere definita come un processo di degradazione e ricomposizione in altre molecole. Tali molecole si trovano ad un [livello energetico](#) minore di quello a cui stanno i corrispondenti metalli o leghe, per cui se le condizioni in cui si trovano sono adatte (il potenziale applicato, la presenza di un elettrolita, di ossigeno ...), si verifica il fenomeno della corrosione.

La corrosione di un metallo consiste nella sua ossidazione elettrochimica che, molto spesso, porta alla dissoluzione come catione nell'elettrolita con il quale è a contatto, oppure alla formazione di ossidi che si depositano sulla superficie dalla quale si staccano abbastanza facilmente (tranne qualche caso fortunato). Il processo corrosivo è quindi:



Naturalmente, a questo processo anodico deve corrispondere un equivalente processo catodico che consumi gli elettroni liberati da Mn^+ . In assenza di specifiche sostanze in grado di ridursi, i processi catodici che sono coinvolti sono sostanzialmente due:



che possono essere scritti anche come (a rigore i processi 3.2 e 3.3 sono più corretti in ambiente alcalino, mentre i processi 3.4 e 3.5 sono più corretti in ambiente acido, ma di fatto 3.2 e 3.4 sono lo stesso processo, come pure lo sono 3.3 e 3.5):



La corrosione richiede quindi che ci sia una zona della superficie metallica che funzioni da pozzo di elettroni, dove avviene il processo anodico; un'altra zona della superficie che funzioni da serbatoio di elettroni, sulla quale avviene uno dei possibili processi catodici; un collegamento elettronico tra queste due zone (che, ovviamente, è lo stesso materiale metallico in considerazione); un elettrolita (aria umida o acqua) che colleghi le due zone, per chiudere il circuito elettrico e consentire le reazioni chimiche. Questa descrizione della corrosione è nota come *local-cell theory of corrosion*, teoria della cella locale della corrosione.

3.2 Termodinamica dei processi di corrosione

Da quanto detto si capisce che i processi corrosivi sono, innanzi tutto, determinati dalle condizioni termodinamiche, cioè dal fatto che il processo complessivo abbia un $\Delta_r G < 0$. Questo significa che il potenziale elettrodico del processo catodico (almeno uno dei due possibili) sia maggiore del potenziale elettrodico del processo anodico di ossidazione del metallo.

L'analisi delle condizioni e delle caratteristiche termodinamiche del processo corrosivo viene effettuata attraverso il cosiddetto diagramma di Pourbaix, che esprime i valori dei potenziali elettrodici in funzione del pH. Questa rappresentazione è chiaramente legata al fatto che il potenziale del processo catodico dipende dal pH, sfruttando l'equazione di Nernst che calcola il potenziale elettrodico in condizioni diverse da quelle standard, si ottiene:

$$E_2 = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\ominus + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{[\text{OH}^-]^4} = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\ominus + \frac{2.303RT}{4F} \log p_{\text{O}_2} + \frac{2.303RT}{F} \text{pOH} = K_2 - 0.059 \text{pH} \quad (3.6)$$

dove $R = 8.3145 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, $T = 298.15 \text{ K}$, $F = 96485 \text{ C}$.

In maniera analoga si calcolano i valori dei restanti potenziali:

$$E_3 = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{p_{\text{H}_2} [\text{OH}^-]^2} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}^\ominus - \frac{2.303RT}{2F} \log p_{\text{H}_2} + \frac{2.303RT}{F} \text{pOH} = K_3 - 0.059 \text{pH} \quad (3.7)$$

$$E_4 = E_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^\ominus + \frac{RT}{4F} \ln \{ p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4 \} = K_4 - 0.059 \text{pH} \quad (3.8)$$

$$E_5 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}} = K_5 - 0.059 \text{pH} \quad (3.9)$$

Osservando con attenzione le equazioni sopra, possiamo dedurre che, per gli stessi valori di pH, le equazioni (3.6) e (3.8) e le equazioni (3.7) e (3.9) hanno lo stesso valore di potenziale E.

Infine, per la reazione anodica, l'equazione di Nernst sarà:

$$E_1 = E_{M^{n+}/M}^e + \frac{RT}{nF} \ln[M^{n+}] \quad (3.10)$$

Quindi avremo un potenziale elettrodico indipendente dal pH, per la parte anodica. A questo punto possiamo rappresentare in un diagramma E vs. pH, le equazioni per i potenziali catodici, e quella del potenziale anodico. Ottenendo, rispettivamente, due rette con pendenze identiche ma intercetta diversa e, poi, una retta parallela all'asse x.

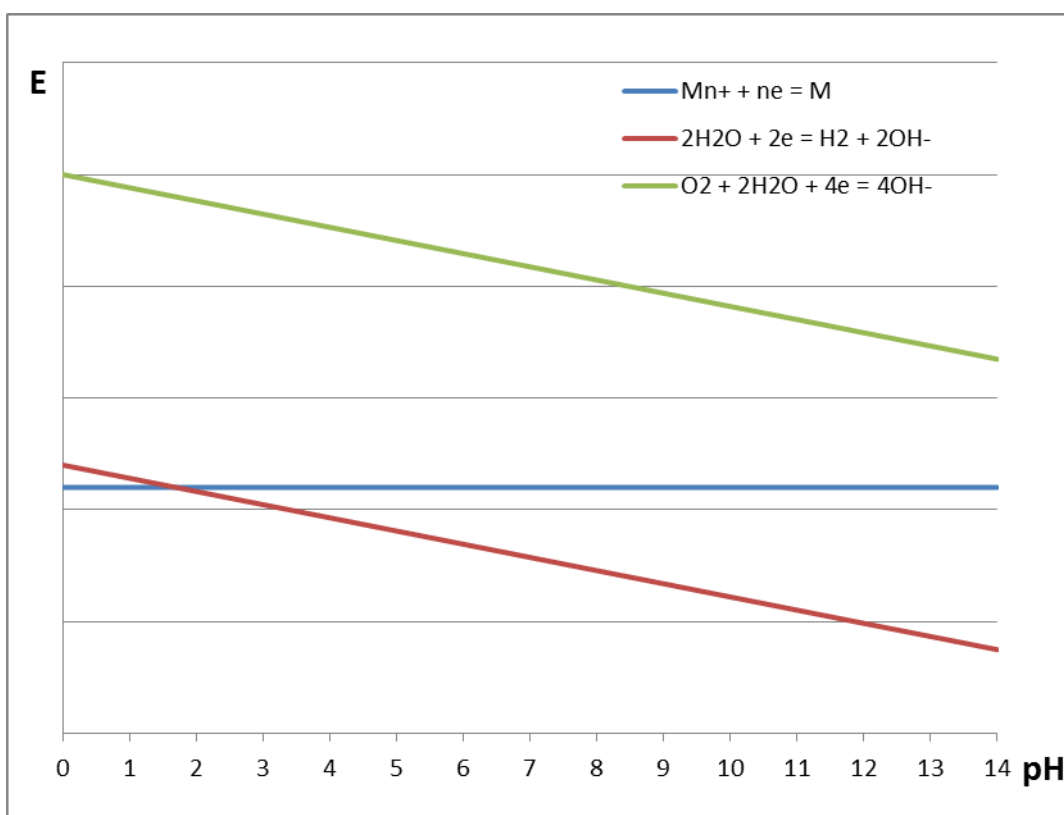


Figura 4.1: Grafico dei potenziali elettrodici in funzione del pH.

Dal grafico deduciamo che, in presenza di ossigeno, il potenziale E2 è sempre maggiore del potenziale E1, perciò la corrosione è sempre favorita dal punto di vista termodinamico, indipendentemente dal pH della soluzione a cui è a contatto il materiale. Fanno eccezione i metalli, chiamati nobili, che hanno un potenziale che supera 0,8 V, arrivando a 1,68 V con l'oro. D'altro canto, in presenza di sola acqua la corrosione diventa favorita ad un pH inferiore a 2, mentre per valori maggiori di 2 non parte la corrosione.

Il problema, quando si vuole costruire un diagramma di Pourbaix, è definire il potenziale del metallo, i cui ioni $Mn+$ non possono avere una concentrazione nulla poiché si avrebbe un potenziale pari a $-\infty$. Perciò convenzionalmente si assume $[Mn+] = 10^{-6}M$. Seguendo questo ragionamento, si

3.3 Cinetica della corrosione

Le conoscenze termodinamiche non sono sufficienti per sapere se un processo avviene realmente, anche se sono sempre necessarie. Se ci si trova nella zona di immunità del diagramma di Pourbaix di un metallo, si può senz'altro affermare che non si ha corrosione, poiché manca la condizione necessaria (cioè la spontaneità del processo ossido riduttivo, dato che non c'è alcun ossidante efficace). Ma se si è in una zona di corrosione, non si è in grado di dire se davvero essa avvenga o, perlomeno, in che tempi essa avvenga. E' necessario avere anche informazioni sulla cinetica del processo corrosivo.

Un primo elemento fondamentale per l'analisi cinetica dei processi di corrosione è il bilancio di carica: è facilmente intuibile che tutta la carica rilasciata dal metallo M che si corrode (cioè si ossida) deve essere completamente utilizzata dal processo catodico, altrimenti il metallo si caricerebbe. Ciò significa che all'intensità di corrente anodica I_a (dell'ossidazione di M) deve corrispondere esattamente una intensità di corrente catodica $I_c = -I_a$, indipendentemente dalle aree delle superfici che funzionano da catodo e da anodo. In altri termini, non sono le densità di corrente che devono essere confrontate, bensì le intensità. Il valore comune della corrente catodica ed anodica, che si ha durante il processo corrosivo, viene denominato corrente di corrosione I_{corr} : $I_{\text{corr}} = I_a = -I_c$, dove $I_a = A_a j_a$, cioè il prodotto dell'area della superficie che funziona da anodo per la densità di corrente anodica, mentre $I_c = A_c j_c$.

Per quanto riguarda le densità di corrente, il fatto che si abbia passaggio di corrente implica che il potenziale deve essere diverso dal valore di equilibrio, cioè esisterà una certa sovratensione anodica, corrispondentemente alla densità di corrente j_a ed una sovratensione catodica corrispondentemente alla densità di corrente j_c .

Il processo corrosivo avviene sulla superficie del metallo per cui i due elettrodi sono cortocircuitati. Ammettendo che tra la zona anodica e la zona catodica del metallo la resistenza elettrica sia praticamente nulla (si tratta di un'assunzione del tutto ragionevole), ne consegue che i due elettrodi devono avere lo stesso potenziale elettrodico. Questo valore comune di potenziale elettrodico della zona anodica e della zona catodica, viene definito potenziale misto o potenziale di corrosione E_{corr} . La situazione viene descritta in modo efficace dalle relative rette di Tafel, dato che sia il processo anodico che quello catodico sono controllati dalla cinetica del trasferimento elettronico, almeno in prima istanza (in qualche caso è possibile avere situazioni in cui si passa dal controllo del TE al controllo di diffusione).

D'altra parte le sovratensioni con cui abbiamo a che fare sono generalmente abbastanza elevate da giustificare pienamente l'approssimazione di Tafel. Ponendo quindi in relazione i potenziali con le correnti in un diagramma semilogaritmico (tipico della Tafel) si ottiene il cosiddetto diagramma di Evans (figura 3.3).

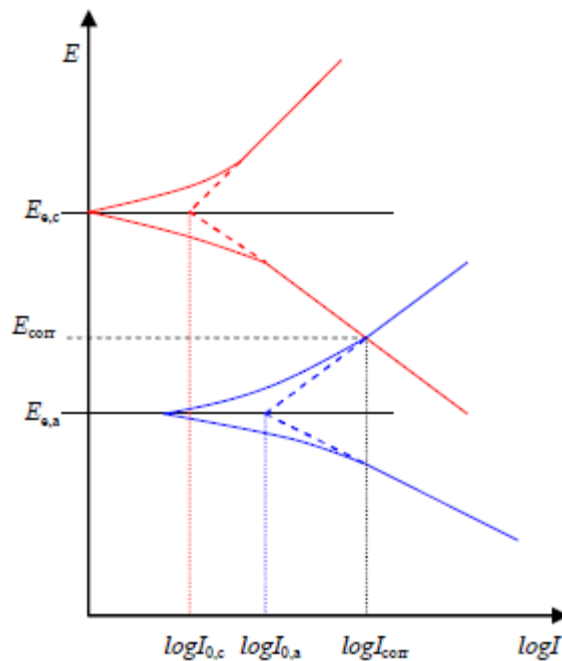


Figura 3.3 Esempio di diagramma di Evans che mostra il potenziale e la corrente di corrosione.

Come si vede dal diagramma riportato sopra, il punto di incontro del verso catodico del processo catodico (la parte inferiore) con il verso anodico del processo anodico (la sua parte superiore) dipende dai due potenziali di equilibrio $E_{e,c}$ ed $E_{e,a}$, dalle due correnti di scambio $I_{0,c}$ e $I_{0,a}$ e dalle due pendenze di Tafel (che possono essere diverse, a causa del rispettivo coefficiente di trasferimento elettronico α_c ed α_a , del meccanismo dei due processi, ma anche dei valori di A_c ed A_a).

A questo punto si possono fare alcune considerazioni di notevole importanza. Come si può dedurre dai diagrammi di Pourbaix, la corrosione è un processo spontaneo per la stragrande maggioranza dei metalli (salvo qualche caso fortunato di metalli nobili). Ciò nonostante, fortunatamente, non tutti i metalli vengono corrosi, perlomeno non in modo così vistoso come farebbe prevedere il relativo diagramma di Pourbaix. Come sempre, gli aspetti cinetici assumono un ruolo relevantissimo, per cui può succedere che I_{corr} sia praticamente trascurabile, in particolare per il fatto che $I_{0,c}$ è generalmente molto piccola, sia per la formazione di H_2 (riduzione in assenza di O_2), che, ancor più, per la riduzione di O_2 (si tratta di due processi particolarmente complessi e lenti).

Una seconda considerazione riguarda i valori delle correnti di scambio, in particolare $I_{0,c}$ che riguarda il processo catodico sul metallo M (ovviamente anche $I_{0,a}$ riguarda il processo sul metallo M, ma questa è proprio la sua corrente di scambio). $I_{0,c}$ dipende fortemente dalla natura del metallo M, per cui si può avere la situazione apparentemente paradossale che un metallo meno nobile (cioè con potenziale standard più negativo) sia meno corroso di uno più nobile.

Ad esempio, confrontando Fe ($E^\theta = -0.409$ V) e Zn ($E^\theta = -0.763$ V) ci si aspetterebbe una maggiore corrosione di quest'ultimo rispetto al primo. In assenza di O_2 , il processo catodico riguarda la formazione di H_2 , che su Zn presenta una notevole sovratensione a causa della corrente di scambio

molto bassa. La situazione può essere rappresentata (in modo qualitativo) nel modo riportato a fianco.

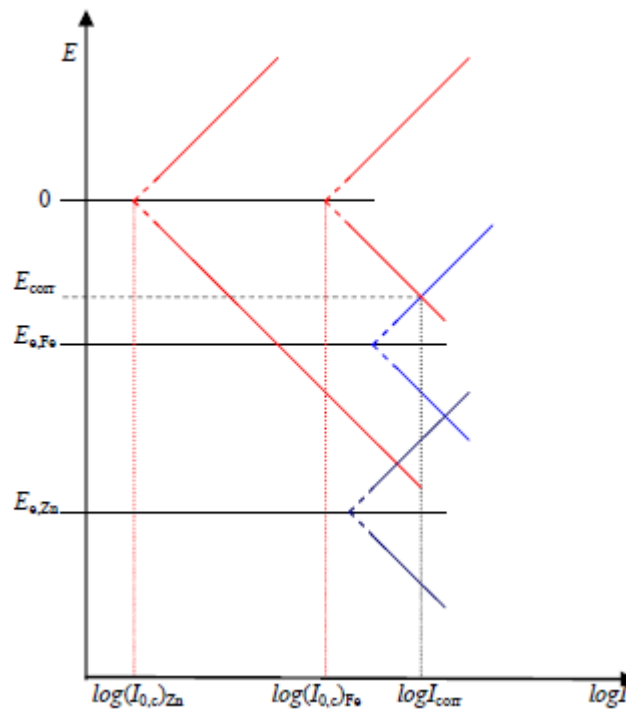


Figura 3.4 Diagramma di Evans per un accoppiamento di ferro e zinco in assenza di ossigeno.

In questo caso la corrente di corrosione su Fe risulta maggiore di quella su Zn, proprio per il valore inferiore di $I_{0,c}$ di quest'ultimo. Pertanto, avendo una superficie mista Fe/Zn, si avrebbe un potenziale di corrosione E_{corr} , come indicato in figura, al quale corrisponderebbe la I_{corr} a spese del solo Fe.

Come terza considerazione va sottolineato che il processo corrosivo è cineticamente controllato dal processo elettrodico più lento, dal punto di vista cinetico. Si possono avere casi in cui il controllo è dovuto al processo catodico (che essendo più lento richiede una maggiore sovratensione, per cui il potenziale di corrosione E_{corr} è più vicino a $E_{e,a}$). Viceversa, nei casi di controllo da parte del processo anodico, è questo a richiedere la maggior sovratensione, per cui E_{corr} è più vicino a $E_{e,c}$. Naturalmente, ci sono casi in cui entrambi i processi contribuiscono al controllo cinetico, per cui si parla di controllo misto. Un altro aspetto che deve essere considerato è il possibile controllo diffusivo per il processo catodico. Naturalmente il problema non si pone per il processo anodico, dato che metallo da ossidare sulla superficie metallica ce n'è sempre, anche se una corrente di corrosione troppo elevata, potrebbe portare ad un accumulo di cationi con conseguente innalzamento del potenziale di equilibrio $E_{e,a}$. Molto più facilmente il problema della diffusione si può porre per il processo catodico, quando è coinvolto O_2 , il cui rifornimento all'elettrodo può diventare lo stadio lento.

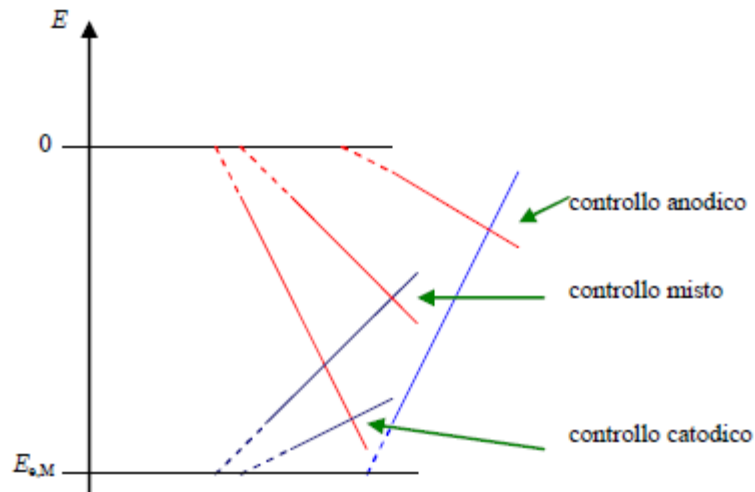


Figura 3.4 Diagramma di Evans che definisce, in funzione delle rette di Tafel l'elettrodo controllante.

Oltre agli aspetti termodinamici e a quelli cinetici, è necessario considerare anche il comportamento chimico del sistema in esame, in particolare le reazioni cui può dar luogo il catione Mn^{+} che si forma per dissoluzione anodica.

Molto spesso Mn^{+} dà luogo alla formazione di precipitati come $M(OH)_n$ o M_2O_n , che ricoprono la superficie del metallo. Se lo strato di precipitato che si forma è molto compatto, si ha la cosiddetta passivazione, che è un fenomeno non completamente chiarito, ma di grande rilevanza. In effetti, si è constatato che il fenomeno della passivazione dipende dal potenziale cui è sottoposto il metallo. Se consideriamo infatti un metallo in un ambiente corrosivo (ad esempio a contatto con una soluzione elettrolitica) e lo sottoponiamo ad un potenziale abbastanza negativo da essere nella zona di immunità, non si ha alcun fenomeno corrosivo.

Se si fa aumentare il potenziale a partire da tale valore, si arriverà a superare il potenziale di equilibrio e quindi ad avere il processo di ossidazione descritto dalla relativa equazione di Tafel (i potenziali in cui vale la Tafel sono detti potenziali attivi, dato che producono corrosione). Secondo la Tafel la corrente di ossidazione dovrebbe aumentare progressivamente ed indefinitamente all'aumentare di E , invece si verifica in molti casi che essa raggiunge un valore massimo (I_{cr} , corrente critica), dopo di che diminuisce molto rapidamente all'aumentare di E , raggiungendo valori molto bassi ($2-3 \text{ mAcm}^{-2}$). All'aumentare di E la corrente rimane bloccata a tali valori, costituendo la cosiddetta zona dei potenziali passivi, finché si può arrivare a valori così positivi da far riprendere il processo corrosivo, nella zona dei cosiddetti potenziali transpassivi.

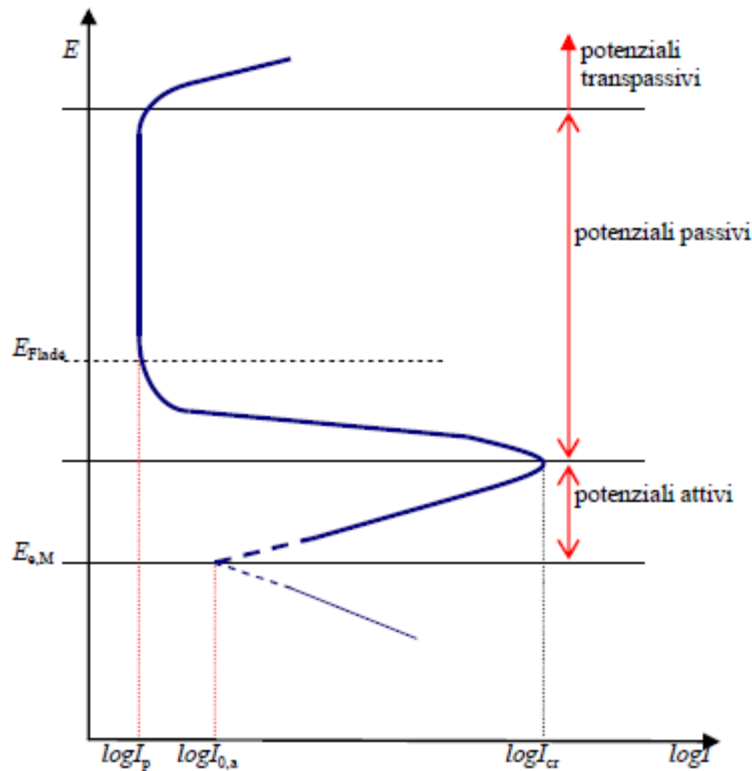


Figura 3.5 Diagramma di Evans che mostra la variazione delle correnti di corrosione in funzione del potenziale applicato

La situazione è rappresentabile come mostrata nella figura 3.5. Un dato abbastanza importante è il cosiddetto potenziale di Fladé, che è sostanzialmente il potenziale al quale la protezione dello strato passivo cessa e la superficie torna ad essere corrodibile.

In realtà si è notato che, in diversi casi, la formazione di strati superficiali protettivi comincia ben prima della passivazione, per cui il fenomeno è chiaramente più complesso. È possibile che il potenziale più positivo porti a modificazioni strutturali che rendono lo strato meno poroso, ma potrebbe esserci anche il contributo del cambiamento di conducibilità elettrica, da ionica ad elettronica, che impedisce la migrazione degli ioni M^{n+} dalla superficie metallica all'elettrolita e quindi blocca la corrosione. Quando si raggiunge la zona dei potenziali transpassivi è molto probabile che si producano fratture nello strato protettivo, per cui la corrosione riprende rapidamente.

3.4 La corrosione dell'alluminio

Come per tutti i metalli, la corrosione dell'alluminio, avviene a partire dal trasporto di cariche elettriche, ioni ed elettroni, che generano le reazioni elettrochimiche descritte nei paragrafi precedenti. Le reazioni avvengono all'interfaccia metallo-soluzione che è costituita da tre diversi elementi:

- lo strato compatto di Stern, spesso poche decine di nanometri, costituito da molecole e specie assorbite che di solito sono anioni di piccole dimensioni, come cloruri;
- la regione di Helmutz, dove si possono trovare ioni solvatati (ioni circondati da molecole di acqua);
- La regione diffusiva di Gouy-Chapman, il cui spessore dipende dalla forza ionica della soluzione.

Affinché le reazioni elettrochimiche abbiano luogo, gli ioni X-, ridotti, devono arrivare alla superficie metallica e, allo stesso modo, i cationi M^{n+} devono lasciare la superficie metallica e arrivare in soluzione. Però svariati fenomeni tendono a limitare i movimenti degli ioni in soluzione (resistenza alla diffusione dell'ossigeno) o ritardare la reazione di ossidazione all'anodo (o la riduzione al catodo) a causa di modifiche alla superficie dell'elettrodo, come la deposizione di prodotti della corrosione o inibitori. Questa serie di fenomeni che ritarda le reazioni elettrochimiche è chiamata polarizzazione, e induce a eliminare la reversibilità termodinamiche delle reazioni e a diminuire la velocità della corrosione. Viene definita polarizzazione catodica o anodica a seconda di quale dei due elettrodi vien coinvolto maggiormente dai fenomeni sopra descritti. Da ciò deduciamo se l'equilibrio della reazione:



è spostato verso i prodotti allora, si ha un aumento della velocità di corrosione, questo è conseguenza di una dissoluzione veloce e continua dei prodotti. Ovviamente è ciò che gli esperti di corrosione vogliono, per quanto possibile evitare, nel profondo.

3.4.1 Le reazioni elettrochimiche nella corrosione di alluminio

L'ossidazione dell'alluminio in mezzi acquosi è stata oggetto di molti studi. In termini semplificati la reazione che segue il processo di ossidazione dell'alluminio risulta:



L'alluminio metallico, stato di ossidazione 0, si ossida ad Al^{3+} perdendo 3 elettroni, contemporaneamente a questa, avviene la reazione di riduzione che capta gli elettroni liberati dall'alluminio. In soluzioni a pH vicino a 7 due reazioni possono avvenire:

la riduzione dei protoni H^+ in idrogeno



oppure la riduzione dell'ossigeno sciolto in acqua

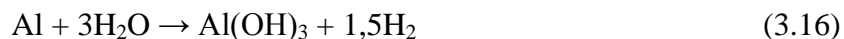


in ambiente neutro o basico;



in ambiente acido.

La reazione complessiva di corrosione dell'alluminio in ambiente acquoso sarà, quindi



La corrosione dell'alluminio si manifesta quindi con la formazione di $\text{Al}(\text{OH})_3$ che, non essendo solubile in acqua, precipita in forma di gel bianco. Inoltre 27 g di alluminio formano 33,6 l di idrogeno. Perciò in fase di stoccaggio si deve porre notevole attenzione sulla sigillatura di contenitori dove può scattare la corrosione, introducendo sistemi di degasaggio, per evitare delle possibili conseguenze catastrofiche.

3.4.2 La passivazione dell'alluminio

L'alluminio è un metallo che si passiva naturalmente, diversamente da altri metalli come l'acciaio. Un metallo può subire una passivazione per trattamento chimico oppure avere degli elementi nella lega che lo rendano passivo rispetto al mezzo in cui si trova. Questo non accade all'alluminio che viene sempre ricoperto da uno strato di ossido spontaneamente.

Purtroppo il potenziale di dissoluzione dell'alluminio nella maggior parte dei mezzi acquosi è piuttosto negativo dell'ordine di -500 mV perciò risulta un metallo molto facile da ossidare. Fortunatamente, però, l'alluminio è un metallo stabile anche in ambienti ossidanti come l'acqua o l'aria, questo fatto è dovuto alla completa e uniforme copertura dello strato di ossido che passiva il metallo, Al_2O_3 , in accordo con la reazione:



L'energia libera di Gibbs per questa reazione è molto negativa, pari a -1675 kJ, il che spiega l'elevata affinità dell'alluminio nei confronti dell'ossigeno.

Il film è incolore e costituito da due strati sovrapposti, di spessore totale compreso tra 4 e 10 nm. Il primo, a contatto diretto con il metallo, è compatto e amorfo e viene chiamato strato barriera a causa delle sue proprietà dielettriche. Si forma a qualsiasi temperatura, non appena il metallo entra in contatto con il mezzo ossidante, la temperatura influenza solo lo spessore finale. Questo strato si forma molto velocemente, entro pochi millisecondi. La velocità di formazione è indipendente dalla pressione parziale dell'ossigeno, come dimostrato da Gulbranssen e Wysong, quindi, equivale a dire che il film si riforma immediatamente dopo essere stato rovinato o completamente eliminato da operazioni meccaniche, anche in ambienti poco aerati. La cinetica di formazione risulta parabolica fino a 350-400 °C, diventando poi lineare alle alte temperatura.

Il secondo strato si forma sulla superficie superiore del primo strato, reagendo con l'ambiente esterno, di solito per idratazione. Lo spessore finale viene raggiunto dopo varie settimane, anche

mesi e dipende soprattutto dalle condizioni fisico-chimiche (umidità e temperatura) che possono favorire l'accrescimento del film. Questo secondo strato è meno compatto dello strato barriera ed è anche poroso. Inoltre tende a interagire con l'ambiente esterno adsorbendo elementi presenti nelle apparecchiature per la lavorazione del prodotto, come olii o lubrificanti oppure l'umidità presente nell'ambiente. Se viene lasciato a contatto con acqua tende ad accrescere, specialmente ad alte temperature, trasformandosi in bayerite e bohemite, due forme di ossido di alluminio.

La corrosione dello strato protettivo di ossido e, quindi dell'alluminio in sé, non dipende solo da pH della soluzione che stiamo considerando, infatti dipende anche dal tipo di acido o base che compongono la soluzione: per esempio considerando due soluzioni acquose, NH_3 con molarità di 500 g/l e NaOH con molarità di 0,1 g/l, aventi un pH rispettivamente di 12,2 e 12,7, troviamo che la velocità di dissoluzione dell'alluminio della soda è circa 25 volte quella dell'ammoniaca. Un fenomeno simile viene riscontrato, anche per attacchi acidi, dove la dissoluzione dell'alluminio è molto più rapida con acido cloridrico o fluoridrico che con acido acetico. Da questo si deduce che risulta indispensabile conoscere la cinetica di corrosione di un metallo per poter definire la corrosione.

3.4.3 Tipi di corrosione dell'alluminio

L'alluminio, in base alle condizioni in cui viene posto, subisce fenomeni di corrosione diversi:

- Corrosione uniforme, questo tipo di corrosione viene osservato specialmente quando il metallo viene immerso in soluzioni particolarmente acide o basiche in cui la solubilità dello strato passivante risulta molto elevata. Si può agevolmente determinare con una misura della perdita di massa.
- Vaiolatura, è caratterizzata dalla formazione di cavità irregolari sulla superficie del metallo, le cui dimensioni dipendono da parametri relativi al metallo, al mezzo e alle condizioni dell'ambiente esterno. L'alluminio tende a corrodersi per vaiolatura quando è a contatto con un pH vicino alla neutralità perciò in tutte le condizioni ambientali naturali come l'acqua di mare, l'aria e l'acqua dolce.
- Esfoliazione, è una corrosione selettiva che si propaga lungo un numero notevole di piani paralleli alla direzione dello sforzo. Tra questi piani paralleli è presente dell'alluminio che non viene corrosivo, ma gradualmente spinto verso l'esterno dalla presenza dei prodotti di corrosione.
- Corrosione da Stress, è il risultato della combinazione di stress meccanici e ambiente corrosivo, uno dei questi parametri presi singolarmente potrebbero non generare il fenomeno corrosivo osservato, ma l'unione dei due fenomeni genera un aumento della velocità tale da rendere il processo notevolmente più aggressivo.
- Corrosione filiforme, tipica dei metalli laccati, influenza la superficie del metallo, ad una profondità non superiore a 10 micron, sviluppando dei filamenti piuttosto dritti, lunghi alcuni millimetri e di larghezza compresa tra 0,1 e 0,5 millimetri. La corrosione inizia

sempre da difetti nella copertura o punti deboli. Si possono vedere gli effetti della corrosione dopo alcuni anni di funzionamento del pezzo in alluminio.

- Corrosione galvanica, generata dal contatto di due metalli di diversa natura di cui uno, meno nobile cioè avente potenziale standard inferiore, si corrode, risulta essere una delle principali cause di corrosione dell'alluminio poiché sfrutta il valore molto basso del potenziale standard generato dall'alluminio accoppiato con l'elettrodo a idrogeno. Però, un accoppiamento tra metalli (continuità elettrica) con potenziali diversi non è sufficiente per generare la corrosione, è necessaria la presenza di un elettrolita. I principi su cui si basa il fenomeno sono gli stessi delle batterie.

3.4.4 Protezione dalla corrosione

Dopotutto l'alluminio ha una buona resistenza alla corrosione però in certe applicazioni è necessario proteggere il metallo sfruttando varie tecniche di protezione. Un esempio sono gli ambienti umidi in cui le leghe 2000 e 7000 non hanno una resistenza alla corrosione tale da permettere il loro uso. Oppure, nel caso di elementi che hanno una funzione decorativa, non è accettabile la presenza di difetti superficiali dovuti alla corrosione perciò risulta indispensabile una protezione. Risulta comunque fondamentale conoscere i principali sistemi per la protezione dalla corrosione dell'alluminio, così da poter scegliere quello più adatto alle condizioni in cui si sta operando.

3.4.4.1 Rivestimento in Boehmite

La Boehmite (γ -AlOOH) è un ossido di alluminio idrossido che si forma naturalmente sulla superficie dell'alluminio ad almeno 75°C secondo la reazione:



La formazione della Boehmite inizia dai bordi di grano e avanza verso la superficie, secondo gli studi condotti da Altenpohl. Inoltre il rivestimento di Boehmite necessita di un contatto prolungato, alcune ore, per poter crescere adeguatamente, la presenza di ossigeno non influisce sulla velocità di crescita del rivestimento.

Lo spessore maggiore viene raggiunto dopo in esposizione di 15 ore. Se la temperatura risulta troppo elevata la formazione di boehmite risulta localizzata ai bordi di grano e potrebbe degenerare in corrosione intercristallina. Prima di iniziare la deposizione del rivestimento di Boehmite si deve immergere in un bagno acido di pulizia. Gli spessori maggiori si raggiungono in bagni alcalini e questi rivestimenti rappresentano la migliore protezione alla corrosione.

Il rivestimento di boehmite è conosciuto da molto tempo, però non viene applicato così ampiamente come si potrebbe pensare a causa degli ingenti costi e dei tempi piuttosto lunghi, inoltre per mantenere la sua efficacia deve essere rigenerato frequentemente.

3.4.4.2 Trattamento di conversione chimica

Questo tipo di trattamento crea un sottile strato di un ossido complesso che raggiunge dimensioni comprese tra 0,05 e 0,15 μm . Per la sua deposizione è necessaria l'immersione in un bagno acido o basico a base di fosfati o cromati. Questi trattamenti vengono solitamente applicati per creare una base di aggrappaggio alle vernici, agli adesivi e alle lacche.

3.4.4.3 Anodizzazione

L'idea è quella di ispessire lo strato naturale di ossido protettivo ponendo l'alluminio all'anodo di una cella elettrolitica. Il primo brevetto per questa tecnologia è stato siglato nel 1911, poi dal 1923 sono stati sviluppati svariati processi e varianti. I più importanti sono, l'anodizzazione cromica, solforica e ossalica. I due processi più usati sono l'anodizzazione cromica e solforica, lo spessore raggiunto è compreso tra alcuni micrometri e 100 μm , cioè 1000-10000 volte maggiore lo spessore del film naturale che è compreso tra 5-10 nm.

Le ragioni che possono spingere alla conduzione del processo di anodizzazione dell'alluminio sono piuttosto varie e specifiche per questo metallo:

- Decorare la superficie;
- Proteggere dagli agenti atmosferici;
- Migliorare la resistenza all'abrasione;
- Migliorare l'adesione dei rivestimenti organici;
- Modificare le proprietà dielettriche;
- Modificare le proprietà ottiche;

I processi di anodizzazione hanno molte varianti per poter raggiungere l'obiettivo prescelto, di solito, comunque si deve fare riferimento alla composizione e alla struttura dell'alluminio per poter scegliere quello più adatto alla funzione assegnata.

3.4.4.4 Rivestimenti organici

La maggior parte dei rivestimenti organici, come pitture o vernici, possono essere applicate sull'alluminio e le sue leghe, sfruttando tecniche tradizionali oppure deposizione elettrostatica, anche se risulta impensabile avere una buona adesione senza un'appropriata preparazione della superficie. Il rinnovo della protezione sull'alluminio è meno frequente che in altri metalli.

3.4.4.5 Protezione catodica

La protezione catodica consiste nel porre il metallo che si vuole proteggere dalla corrosione in posizione di catodo. Per raggiungere questo obiettivo si deve collegare questo ad un altro metallo che abbia un potenziale inferiore con una differenza minima di 100 mV.

I due metodi di protezione catodica più usati sono:

- Anodi sacrificali, come lo zinco per l'alluminio che si dissolve. Questo risulta il metodo più usato per l'alluminio;

- Correnti forzate, si applica una corrente tra anodo (metallo che non si consuma) e catodo (metallo da proteggere) cosicché il potenziale del catodo è sufficientemente ridotto.

Questo tipo di protezione è piuttosto complicata da applicare all'alluminio poiché il potenziale riferito all'elettrodo a idrogeno è molto negativo, -750 mV. L'anodo sacrificale può essere in zinco o in una speciale lega di alluminio chiamata Hydral®, il magnesio che ha potenziale inferiore a quello dell'alluminio non deve essere usato, poiché i due metalli accoppiati abbassano il potenziale, tanto da condurre alla corrosione del catodo. L'utilizzo della protezione catodica risulta piuttosto difficile per un metallo che sia isolato o incorporato ad altre strutture.

L'utilizzo della protezione catodica riguarda soprattutto il contatto con l'acqua di mare, dove si deve prevenire la corrosione dovuta all'accoppiamento tra alluminio e altri metalli, in questo caso si distribuisce lo zinco o l'Hydral® sulle zone di contatto eterogeneo tra i metalli. Nel caso in cui il mezzo sia molto poco conduttivo, come l'acqua dolce, la protezione catodica viene fornita dalla presenza un anodo non sacrificale in titanio ricoperto di platino che funziona con una sorgente esterna di corrente continua.

3.4.4.6 Zincatura

L'utilizzo della zincatura per la protezione dell'alluminio da vaiolatura è una tecnica che è limitata a forme e profili semplici come fogli. Per forme più complicate come tubi sono disponibili la deposizione chimica dello zinco seguita da diffusione a caldo oppure l'aggetto termico o al plasma dello zinco. La tecnica più usata è la deposizione chimica dello zinco da soluzioni alcaline di zinco e successiva diffusione termica; per raggiungere una diffusione dello zinco all'interno dell'alluminio sono necessarie diverse ore a 400-500°C. Per esempio, si raggiunge una concentrazione media dell'1% di zinco a 50 µm di profondità. Il processo di diffusione termica abbassa le proprietà meccaniche. Comunque questo metodo non viene largamente utilizzato poiché risulta più semplice il processo di anodizzazione.

Sfruttando il processo al plasma si possono depositare 120 µm di spessore di zinco, purtroppo questo metodo non risulta molto efficace poiché la copertura è porosa e genera un notevole volume di corrosione.

3.4.4.7 Inibitori

L'idea di usare inibitori per limitare o addirittura bloccare un fenomeno parte dal medioevo dove si aggiungeva farina o lievito per prevenire l'infragilimento delle armi durante il decapaggio. Nel caso dell'alluminio l'uso di additivi è rivolto a ridurre od eliminare la vaiolatura a contatto con un mezzo acquoso.

Il meccanismo di inibizione risulta compreso, solo superficialmente. l'influenza degli inibitori sulla corrosione può essere piuttosto varia, si possono trovare composti che, modificando le proprietà del mezzo, riducono l'aggressività del mezzo nei confronti del metallo, con un'azione mirata nel

volume del doppio strato di Helmutz, composti che modificano lo stato della superficie del metallo oppure le reazioni di scarica all'anodo e al catodo. Perciò risulta utile classificare gli inibitori in accordo con le loro proprietà chimico-fisiche:

- Composti che regolano il pH, come soluzioni tampone (acido debole con il suo sale corrispondente disciolto);
- Composti che formano alluminati insolubili;
- Composti che formano strati assorbenti di protezione, come cromati e fosfati;
- Composti che formano un film organico, come ammidi e sulfammati, che, avendo al loro interno alcune molecole polari, stabiliscono un legame covalente con il metallo.

Le variabili che influiscono maggiormente l'effetto degli inibitori sono temperatura, che modifica le proprietà di adsorbimento e desorbimento, il pH, il rapporto superficie/volume, e la loro concentrazione.

L'utilizzo degli inibitori deve essere sempre verificato caso per caso, poiché non è possibile generalizzare sulle proprietà protettive dell'inibitori che possono non avere alcun effetto su certi metalli, mentre proteggere per lungo tempo altri. Un'applicazione molto comune riguarda i circuiti chiusi negli scambiatori di calore di automobili, riscaldatori solari,... Si usano invece piuttosto raramente in circuiti aperti a causa del loro costo e dell'impatto ambientale che possono provocare.

La scelta di utilizzare un inibitore di corrosione perciò deve seguire vari punti, l'efficacia nel particolare caso che si sta considerando, il costo, la tossicità e l'impatto ambientale provocato. Un esempio di inibitori dell'alluminio che sono stati sostituiti a causa della loro tossicità sono i cromati di sodio e potassio, i quali fornivano un'ottima protezione contro la corrosione (forse la migliore in assoluto), però erano fortemente tossici. La scelta, perciò, è stata spostata su altri sali inorganici come vanadati e molibdati.

Capitolo 4

Materie prime

In questo capitolo verranno illustrate le proprietà chimico fisiche di tutti i materiali utilizzati per la preparazione dei test.

4.1 Polipropilene (PP)

Il polipropilene (o polipropene, abbreviato in PP) è un polimero termoplastico che può mostrare diversa tatticità. Il prodotto più interessante dal punto di vista commerciale è quello isotattico: è un polimero semicristallino caratterizzato da un elevato carico di rottura, una bassa densità, una buona resistenza termica e all'abrasione.

Il polipropilene commercialmente più venduto è quello isotattico, prodotto con catalizzatori Ziegler-Natta o Metalloceni. La cristallinità raggiunta, in media, è compresa tra quella del polietilene a bassa densità (LDPE) e del polietilene ad alta densità (HDPE). Solitamente il polipropilene risulta resistente e flessibile specialmente quando viene copolimerizzato con percentuali inferiori al 10% di etilene. Queste caratteristiche permettono al polipropilene di competere con le cosiddette engineering plastic, come l'ABS, risultando in molti casi più economico di queste. Inoltre risulta facile da colorare e può anche essere prodotto trasparente ma non al livello di polistirene o PET.

Il punto di fusione di un polipropilene completamente isotattico è 171°C, ma il polipropilene commerciale di solito ha un punto di fusione compreso tra 160 e 166°C che dipende principalmente dal grado di cristallinità e dalla presenza di altri polimeri copolimerizzati (polietilene su tutti). Quindi il polipropilene può essere classificato in due categorie, omopolimero e copolimero, casuale e blocchi. A temperature comprese tra +5 e +90 °C le proprietà meccaniche risultano ancora sufficientemente buone per un utilizzo senza particolari precauzioni.

La degradazione del polipropilene può essere provocata dal calore e dall'esposizione a radiazioni solari UV, in entrambi i casi si forma un radicale a partire dalla rottura del legame più debole, cioè quello di un carbonio terziario. In presenza di ossigeno, questo si lega ad un radicale generando rotture della catena che portano alla formazione di aldeidi e acidi carbossilici. Per prevenire questi fenomeni di degradazione si introducono nel blend polimerico composti antiossidanti, tra cui il più efficace è il nero fumo (o carbon black).

La scelta del polipropilene per l'applicazione su cui si basa questo lavoro, cioè la protezione di un riscaldatore costituito da una resistenza in alluminio, derivata proprio dalle caratteristiche appena descritte buona resistenza a temperature compresa tra +5 e +90°C, basso costo, facile reperibilità,

buona resistenza delle catene alla degradazione. Ma anche per avere un buon effetto barriera alla permeazione di sostanze liquide e gassose. Dal grafico in figura 4.1 si può dedurre che risulta il compromesso migliore tra costo, proprietà meccaniche e capacità barriera ai due principali penetranti presenti nell'AdBlue:

- il polietilene perde completamente le sue proprietà meccaniche a temperature superiori a 60°C;
- Il poliossimetilene ha un costo elevato in rapporto al polipropilene();
- La poliammide 6 ha un *transmission rate* superiore per l'ammoniaca che risulta il più dannoso dei penetranti.

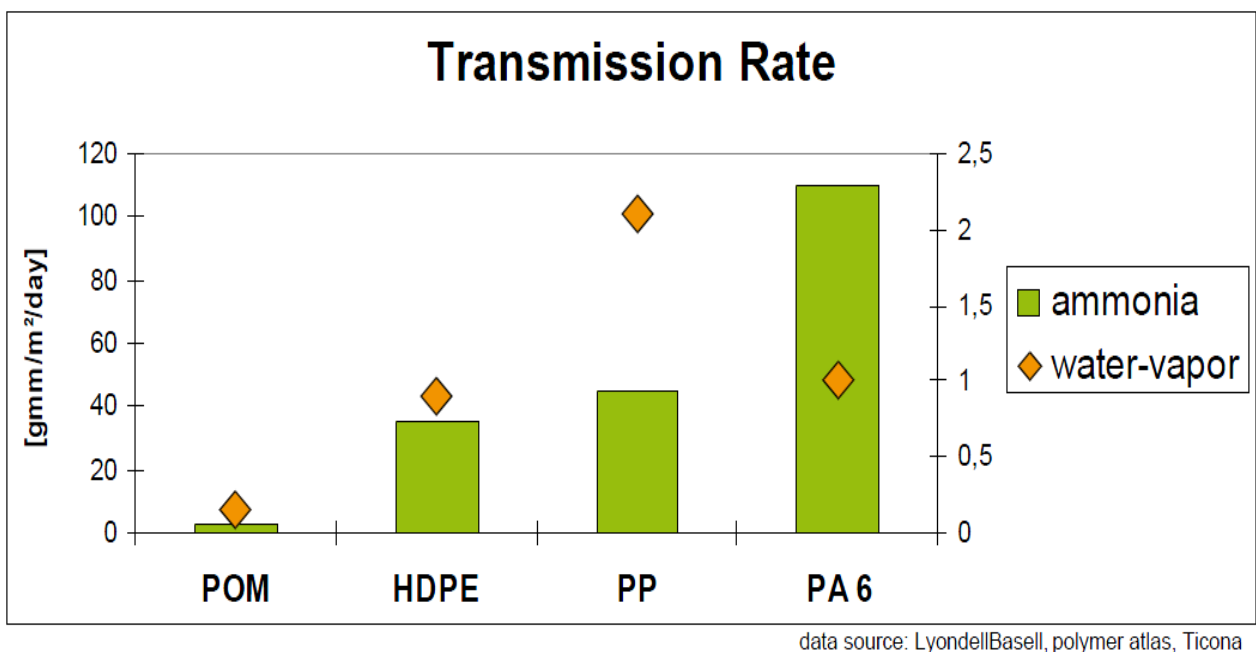


Figura 4.1. Diagramma che mostra le capacità barriera di alcuni polimeri alla permeazione di acqua e ammoniaca.

4.2 Sali d'ammonio

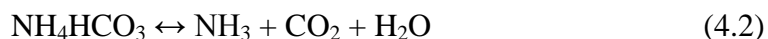
Il sistema acqua, ammoniacca e anidride carbonica genera un equilibrio trifase (solido, liquido e gassoso) dove la parte solida è costituita da una miscela di sali inorganici, costituita da carbonato d'ammonio $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, bicarbonato d'ammonio NH_4HCO_3 e carbammato d'ammonio $\text{NH}_4\text{COONH}_2$. Le frazioni di questi sali dipende principalmente dalla temperatura (poiché si decompongono ad alte temperature) e dal rapporto molare ammoniacca/anidride carbonica.

4.2.1 Carbonato d'ammonio

Il carbonato d'ammonio è un sale dell'acido carbonico, solido e incolore, si può identificare per il suo accentuato odore di ammoniacca. Ha una buona solubilità in acqua che ha 20°C raggiunge i 320 g/l, creando una soluzione alcalina con un pH che non supera i 10,5, in processo endotermico. Risulta molto instabile a temperature superiori a 58°C (identificato con il punto di fusione), degradandosi a ammoniacca e anidride carbonica, liberando calore. Però degrada anche a temperatura e pressione ambiente a bicarbonato d'ammonio e ammoniacca secondo la reazione:



Il quale, a sua volta, si degrada secondo:



Entrambe le reazioni risultano esotermiche con ΔH_f rispettivamente di -47.1 KJ/mol e 471.19 KJ/mol ottenuti dai seguenti ΔH_f^0 , in tabella 4.1.

Tabella 4.1: calori di formazione dei composti che compongono l'equilibrio $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NH}_3$

| Composti | ΔH_f^0 in KJ/mol |
|-------------------------------------|--------------------------|
| H_2O | -285 |
| CO_2 | -46,1 |
| NH_3 | -45,9 |
| $\text{NH}_4(\text{CO}_3)_2$ | -942 |
| $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_2$ | -333 |
| NH_4HCO_3 | -849 |
| $\text{NH}_4\text{COONH}_2$ | -647 |

Spesso si può Le sue maggiori applicazioni le trova nell'industria alimentare come agente lievitante, in medicina viene usato, come emetico.

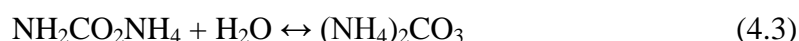
4.2.2 Bicarbonato d'ammonio

Il bicarbonato d'ammonio è un sale bianco, molto instabile che tende a decomporsi a acqua, anidride carbonica e ammoniaca, la decomposizione risulta molto accelerata sopra la temperatura di fusione, 41,9°C, secondo la reazione 4.2.

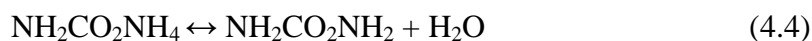
La solubilità in acqua risulta influenzata fortemente dalla temperatura passa da 216 g/l a 20°C a 366 g/l a 40°C. Il sale sciolto in acqua crea una soluzione basica con pH che non supera 9,5.

4.2.3 Carbammato d'ammonio

Il carbammato d'ammonio è un sale dell'acido carbammico, si presenta come un solido di colore bianco che odora di ammoniaca. Risulta estremamente solubile in acqua, pari a 790 g/l a 20°C. A differenza dei precedenti sali d'ammonio risulta molto più stabile infatti la temperatura di liquefazione è di 152°C mentre quella di ebollizione di 251°C. L'idratazione porta alla formazione di carbonato d'ammonio secondo la reazione esotermica, $\Delta H_r = -10$ KJ/mol:



Nell'industria viene utilizzato come intermedio di reazione per la produzione di urea, poiché quest'ultima si produce dalla disidratazione del carbammato secondo la reazione esotermica, $\Delta H_r = -29$ KJ/mol:



4.3 AdBlue

Per comprendere a fondo i fenomeni collegati ad una sostanza si devono conoscere le sue caratteristiche con molta precisione sia nelle condizioni ambiente che, soprattutto, in quelle operative, dove i fenomeni, prima trascurabili, possono giocare un ruolo fondamentale.

4.3.1 Composizione

AdBlue è il marchio registrato (da parte di VDA) per AUS32 (Aqueous Urea Solution 32.5%) utilizzato nella riduzione selettiva catalitica (SCR) per ridurre le emissioni degli ossidi di azoto dai gas di scarico prodotti dai veicoli dotati di motore diesel. Come suggerito dal nome AUS32 si tratta di una soluzione al 32,5% di urea tecnica di alta qualità (bassi contenuti di calcio, metalli, biureto, etc.) in acqua demineralizzata. La soluzione non è tossica, non è infiammabile e non è pericolosa da manipolare. La scelta di avere una concentrazione di urea pari al 32,5% in peso è stata fatta per avere una soluzione con una concentrazione eutettica avente il punto di congelamento più basso possibile, come si può vedere nel diagramma in figura 4.2.

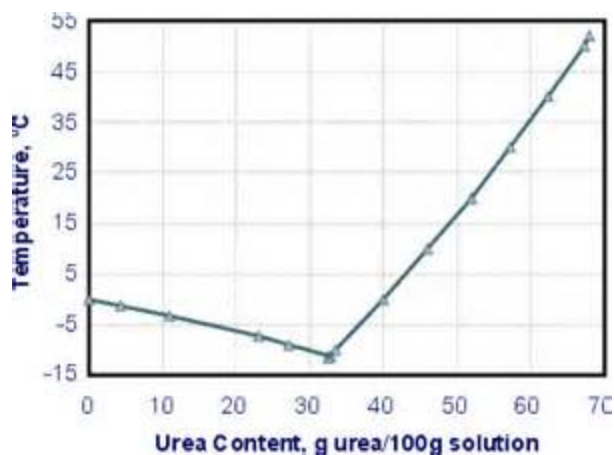


Figura 4.2:diagramma temperatura concentrazione soluzione di urea

Perché tale soluzione possa chiamarsi AdBlue deve contenere una concentrazione specifica di urea tecnica e soprattutto rispettare dei rigidi parametri qualitativi che regolano i contenuti di metalli, calcio, biureto e altre componenti che se presenti nell'AdBlue comporterebbero danni irreparabili per i catalizzatori. Un esempio di scheda tecnica con le concentrazioni massime ammesse è riportato nella tabella 4.2

Tabella 4.2 Composizione chimica e alcune proprietà dell'AdBlue secondo la scheda tecnica di BASF

| Caratteristica testata | Unità di misura | Limiti | Metodo del test |
|-------------------------------------|-------------------|---------------|--------------------|
| Urea | % w/w | 31.8-33.2 | DIN V 70071 Ann. B |
| Densità a 20°C | g/cm ³ | 1.0870-1.3840 | |
| Alcalinità rispetto NH ₃ | %w/w | 0.2 max. | DIN V 70071 Ann. D |
| Biureto | %w/w | 0.3 max | DIN V 70071 Ann. E |
| Aldeide | mg/kg | 5 max. | DIN V 70071 Ann. F |
| Fosfati | mg/kg | 0.5 max. | DIN V 70071 Ann. H |
| Calcio | mg/kg | 0.5 max. | DIN V 70071 Ann. I |
| Ferro | mg/kg | 0.5 max. | |
| Rame | mg/kg | 0.2 max. | |
| Zinco | mg/kg | 0.2 max. | |
| Nickel | mg/kg | 0.2 max. | |
| Alluminio | mg/kg | 0.5 max. | |
| Sodio | mg/kg | 0.5 max. | |
| Potassio | mg/kg | 0.5 max. | |

4.3.2 Produzione

L'AdBlue può essere prodotta con due metodi:

- Produzione di sintesi direttamente dal processo di produzione dell'ammoniaca/urea;
- Produzione per dissoluzione di urea tecnica in acqua demineralizzata.

L'AdBlue derivata da produzione di sintesi è la più pura, questo metodo garantisce infatti un prodotto pienamente in specifica e l'azzeramento del rischio di contaminazione. Il vantaggio della Produzione di Sintesi sta nel fatto che l'urea pura viene trasformata direttamente in AdBlue durante il processo di produzione rimanendo sempre allo stato liquido e senza aggiunta di sostanze o possibilità di contaminazione.

Nella produzione per dissoluzione, invece, l'Urea utilizzata è quella che normalmente viene solidificata. Si tratta quindi di urea a cui vengono aggiunte sostanze (anti-impaccanti) per facilitarne la conservazione e manipolazione e che successivamente viene dissolta in acqua. Gli additivi utilizzati nella fase di solidificazione o le sostanze usate per la conservazione possono portare l'AdBlue fuori specifica.

In aggiunta non tutta l'urea in commercio può essere utilizzata per produrre AdBlue, ma esclusivamente quella con determinate specifiche chimiche, la cosiddetta urea tecnica che rappresenta però una parte molto piccola della produzione mondiale di urea (in quanto la gran parte dell'urea prodotta al mondo è usata come fertilizzante).

L'utilizzo di un'urea con caratteristiche non corrette potrebbe portare ad una soluzione fuori specifica e danneggiare irrimediabilmente il catalizzatore presente nel reattore di abbattimento delle emissioni. L'urea in granuli è utilizzata principalmente come fertilizzante ma l'urea utilizzata come fertilizzante non può essere usata, a causa delle impurità, per la produzione di AdBlue.



Figura 4.3: Esempio di granuli di urea

4.3.2.1 L'importanza della purezza dell'AdBlue

I sistemi SCR sono molto sensibili alla qualità dell'AdBlue utilizzato. È estremamente importante che l'AdBlue sia in specifica e non contaminato durante il trasporto, la manipolazione o la conservazione. Un aspetto fondamentale da considerare è che i danni che possono derivare da un AdBlue che contiene calcio o metalli fuori specifica non sono immediatamente visibili, ma si manifestano dopo un certo tempo e anche dopo molti chilometri. L'eccessiva presenza di calcio, ad esempio, con i relativi depositi di calcare, può non creare problemi nell'immediato, ma finirà per intasare gli iniettori e danneggiare il catalizzatore dopo alcune migliaia di chilometri. In sintesi i problemi che possono nascere da un AdBlue di bassa qualità sono di due tipi:

- l'invecchiamento del catalizzatore che è tipicamente dato dalla presenza di sostanze che ne fanno perdere efficienza e ne riducono la vita e la capacità di funzionare (riducendone la superficie utile). Il catalizzatore è progettato per durare tutta la vita del mezzo mentre se si usa un AdBlue con parametri (es. calcio) fuori specifica durerà di meno e dovrà essere sostituito con ingenti costi.
- L'avvelenamento è tipicamente dovuto alla presenza di metalli (es. zinco o rame) o sostanze inquinanti (che non devono essere mai presenti nell'AdBlue) che rovinano immediatamente il catalizzatore e lo rendono inutilizzabile. Il risultato è la necessità immediata di sostituire il catalizzatore in modo da poter di nuovo permettere il funzionamento del sistema SCR.

L'invecchiamento avviene quindi lentamente e blocca nel tempo il mezzo mentre l'avvelenamento è invece immediato e blocca subito il veicolo. Entrambi comunque richiedono costosi interventi di sostituzione del catalizzatore e possono essere prevenuti usando solo AdBlue di qualità e senza contaminanti.

4.3.3 Caratteristiche chimiche

La soluzione ha un pH basico che risulta essere compreso tra 9 e 9,5 per una soluzione appena preparata, ma dopo un periodo di stoccaggio aumenta fino a raggiungere un massimo poco superiore a 10. Questo fenomeno è causato dalla lenta scissione (a temperatura ambiente) dell'urea in ammoniaca e anidride carbonica. Aumentando la temperatura la reazione si velocizza, però raggiunti i 70°C inizia a manifestarsi una reazione concorrente che decompone l'urea in biureto. Il meccanismo di degradazione dell'urea è mostrato in figura 6.2.

Uno studio dell'università di Trento ha indagato sulla velocità di decomposizione dell'urea ad una temperatura compresa tra 60 e 70°C. Il risultato da un'analisi NMR dopo tredici ore di esposizione a 70°C non ha fornito una diminuzione apprezzabile di urea. Perciò è stato deciso di alzare la temperatura a 90°C. In queste condizioni per 75 ore si è registrato un picco non trascurabile per il biureto e gli ioni bicarbonato e carbammato. La conclusione presentata alla fine di questo studio mostra come l'urea si degrada completamente entro un mese se mantenuta a 90°C mentre la perdita è limitata al solo 5%, ancora dopo un mese, se la temperatura non supera i 70°C.

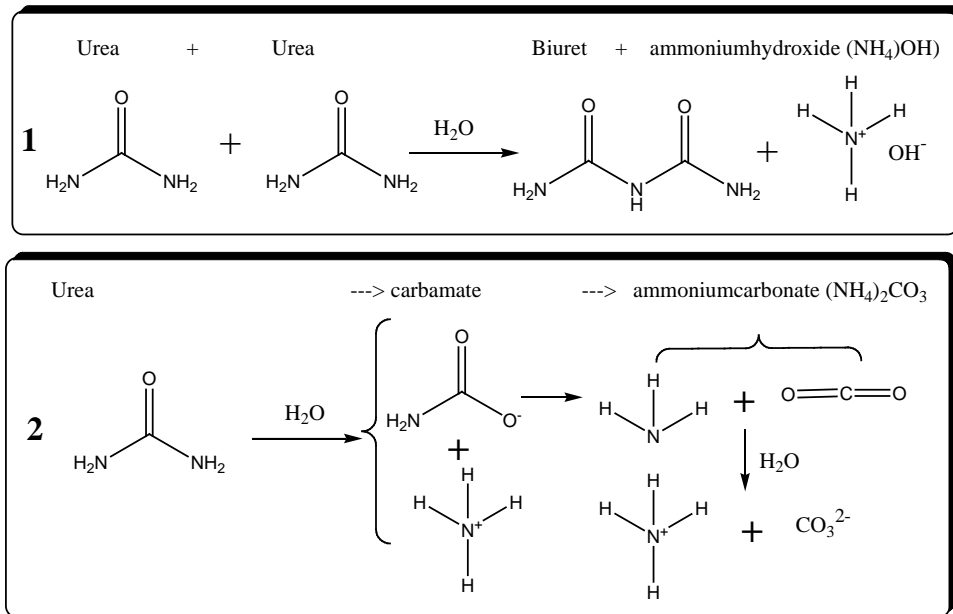


Figura 4.4: Reazioni di degradazione dell'urea

Capitolo 5

Metodi di caratterizzazione

Questo capitolo è dedicato alla descrizione dei metodi di caratterizzazione usati durante l'intera durata del progetto, in questo modo si vuole rendere possibile l'analisi e la comprensione dei dati esposti nei capitoli successivi.

5.1 Misure di barriera ai gas e liquidi

5.1.1 Misure di barriera ai gas

Una delle proprietà di interesse per l'indagine svolta sui materiali a disposizione è lapermeabilità, dato che permette di identificare le capacità barriera dei film esaminati in relazione al passaggio di gas attraverso la loro superficie. Tale proprietà è particolarmente importante per il settore del packaging alimentare, dove la capacità di limitare l'ingresso dell'ossigeno o la fuoriuscita di anidride carbonica (nel caso delle bevande gassate), permette di conservare più a lungo le proprietà organolettiche del prodotto (gusto, colore, odore), incrementando la cosiddetta shelf life, ovvero il periodo che intercorre tra la produzione e il consumo del bene alimentare. Le misure sono state condotte mediante un permeabilmetro su film di circa 50 cm² di superficie, ottenuti mediante stampaggio a compressione, in condizioni di temperatura e umidità relativa controllate e costanti. Lo strumento in questione è costituito da due celle separate dal film polimerico da analizzare, tra le quali viene stabilita una differenza di pressione al fine di valutare il passaggio del gas da un'estremità all'altra del campione. La cella superiore è costituita da un cilindro fissato, mediante la pressione di una vite metallica, alla sede del film dove un o-ring di gomma permette di isolare il sistema dalle infiltrazioni dell'atmosfera esterna e, tramite la formazione di vuoto nella cella inferiore, creare il battente di pressione che permette il flusso del gas attraverso il film.

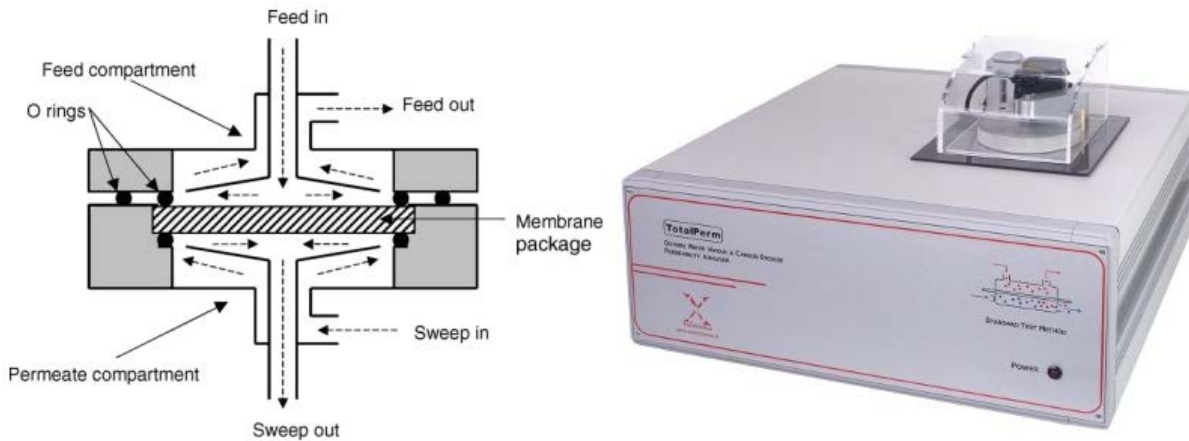


Figura 5.1. Dettaglio della cella di misura (a sinistra) e del permeabilmetro TotalPerm della Extrasolution per le misure di permeabilità a O₂, CO₂ e vapor acqueo

Nelle prime fasi di funzionamento, dette di condizionamento, la macchina invia un flusso di azoto anidro elettronicamente controllato, sia nella cella superiore che in quella inferiore dove avviene la rilevazione effettiva della permeabilità del film. Questa fase è necessaria al fine di rimuovere le tracce di gas residuo che sono presenti nel caricamento e all'interno del campione. Quando la concentrazione di gas si attesta su un valore minimo il flusso di azoto nella semicella inferiore, carrier, viene ridotto al valore di lavoro. Ne consegue un incremento della concentrazione di gas fino al raggiungimento di un valore di stazionario. Rilevato il valore di stazionario raggiunto e quindi il valore di zero, per poter effettuare una misura differenziale, nella cella superiore viene fatto fluire il gas oggetto dell'analisi (O₂, CO₂ o vapor acqueo) che permeando attraverso il setto separatore verrà raccolto dal carrier e rilevato dal sensore a valle. Quando la velocità di trasmissione del gas raggiunge un valore costante lo strumento registra il valore come output della misura.

Tutte le operazioni sopradescritte vengono eseguite mantenendo la cella a temperatura costante impostata dall'utente con una stabilità a lungo termine migliore di 0.1 °C. Viene, inoltre, eseguito un controllo/monitoraggio dell'umidità relativa, dei flussi e di tutte le variabili che possono alterare la permeazione dell'oggetto in esame come, ad esempio, la pressione atmosferica. L'output della macchina è il grado di trasmissione del gas, Q , espresso come: dove V [cm³] è il volume della cella a bassa pressione, A [m²] è l'area della sezione di trasmissione, T [°C] è la temperatura della cella a bassa pressione, ΔP [bar] è la pressione tra le due facce del film, t [s] è il tempo di permeazione e dt è la pendenza della curva pressione vs. tempo di misura determinata nello stato stazionario. La permeabilità ai gas è quindi caratterizzata dal coefficiente di permeabilità, P , prodotto del coefficiente di diffusione per quello di solubilità e misurato in [cc·cm/(m²·24h·bar)]:

$$Q = \frac{V}{A} \frac{273}{273 + T} \frac{1}{\Delta P} \frac{1}{dt} \quad (5.1)$$

dove V [cm³] è il volume della cella a bassa pressione, A [m²] è l'area della sezione di trasmissione, T [°C] è la temperatura della cella a bassa pressione, ΔP [bar] è la pressione tra le due facce del film, t [s] è il tempo di permeazione e dt è la pendenza della curva pressione vs. tempo di misura determinata nello stato stazionario. La permeabilità ai gas è quindi caratterizzata dal coefficiente di permeabilità, P , prodotto del coefficiente di diffusione per quello di solubilità e misurato in cc·cm/(m²·24h·bar):

$$P = \frac{l}{\Delta P A t} Q \quad (5.2)$$

5.2 Misure di permeazione

Un metodo per definire la permeazione attraverso una membrana è il cosiddetto, cup method, mostrato in figura 5.2.

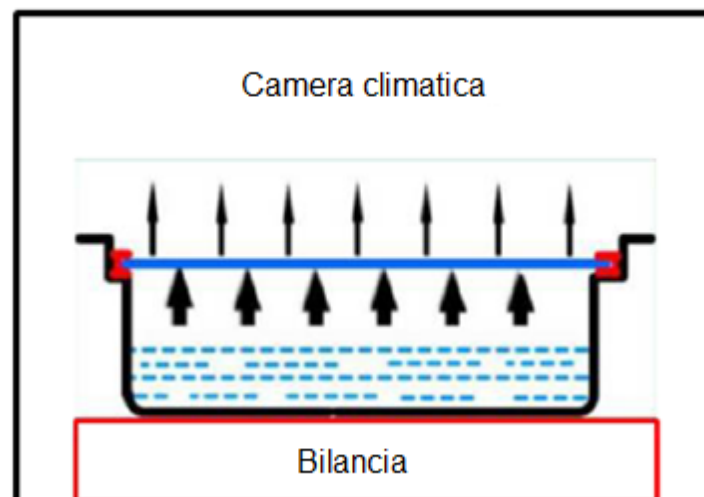


Figura 5.2. Disegno schematico del cup method

Un contenitore viene riempito della sostanza di cui si vuole indagare la velocità di permeazione, successivamente questo viene sigillato ermeticamente dalla membrana polimerica di cui si stanno studiando le proprietà. Il tutto viene posto sopra una bilancia così da poter valutare il decremento in peso causato dalla permeazione.

Essendo, la temperatura, un parametro controllabile e influente sul processo di permeazione, si pone il precedente sistema (bilancia e contenitore, riempito e sigillato), in una camera climatica.

Alla fine, disponendo della quantità di sostanza permeata attraverso la membrana (pari alla perdita in peso del contenitore) e del tempo necessario affinché il processo di permeazione abbia luogo, si può calcolare la costante di permeazione, in funzione dello spessore della membrana e della superficie esposta alla permeazione della sostanza.

Questo metodo d'indagine, però, non consente alcuna analisi qualitativa dei penetranti poiché questi verranno dispersi all'interno della camera climatica.

5.3 Caratterizzazione meccanica: dinamometro

Ogni volta che una forza è applicata ad un solido, questo si deforma in risposta alla sollecitazione. Considerando solo piccole deformazioni, se una volta tolta la forza applicata il materiale ritorna alla sua configurazione originale, la deformazione viene definita elastica. In questo tipo di deformazione tutto il lavoro che viene fatto per deformare il pezzo viene immagazzinato sotto forma di energia elastica che viene restituita una volta che la sollecitazione cessa. Per questo motivo è possibile paragonare provini di diversa forme:

dividendo la forza applicata, F , per l'area della sezione trasversale, A , si ottiene lo sforzo, σ , e dividendo la variazione di lunghezza, ΔL , per la lunghezza iniziale, L_0 , si ottiene la deformazione, ε . La relazione tra sforzo e deformazione permette il calcolo del modulo elastico:

$$\frac{F}{A} = \sigma = E\varepsilon \quad (5.3)$$

Il modulo elastico rappresenta quindi la pendenza della curva sforzo-deformazione in condizioni elastiche. Il comportamento di un materiale reale è in genere diverso da quello idealmente elastico: la presenza di grandi deformazioni porta infatti a una risposta di tipo plastico del materiale. In queste condizioni l'energia spesa per deformare il pezzo non viene recuperata del tutto, così come parte della deformazione stessa. Nella curva completa σ - ε sono rappresentabili dei punti particolari che risultano utili nella determinazione delle caratteristiche meccaniche:

- Proportional limit: è il punto dove la curva σ - ε comincia a deviare dalla linearità. Il valore del modulo si ottiene da punti della curva che sono entro questo limite,
- Limite di snervamento: è il punto in cui il materiale comincia a deformarsi plasticamente, oltre questi valori di deformazione il materiale non riesce più a recuperare del tutto la deformazione subita,
- Limite a rottura: è il punto della curva in cui si ha la rottura del pezzo.

Una spiegazione del comportamento elasto-plastico si può dare analizzando la struttura e l'organizzazione delle macromolecole del polimero. In campo elastico, infatti, la deformazione avviene per effetto di un movimento recuperabile delle catene, rappresentato dal disaggrovigliamento delle macromolecole della zona amorfa che si orientano lungo la direzione di sollecitazione, con una scarsa deformazione della parte cristallina della struttura. Superato il limite di snervamento le deformazioni diventano permanenti, i movimenti delle catene portano alla rottura degli entanglements fra le molecole, a scorrimenti lungo piani cristallini e a formazione di cricche e

cavità. L'andamento della curva σ - ϵ ingegneristica presenta un massimo dato dallo snervamento, a cui segue una diminuzione dello sforzo applicato in quanto, per effetto della strizione, si riduce la sezione resistente utile del provino. Dopo la completa strizione del provino, lo sforzo applicato rimane più o meno costante fino all'insorgere di fenomeni di incrudimento, che corrispondono all'aumento dello sforzo applicato per mantenere costante la velocità di deformazione impostata; in questa fase si passagradualmente dalla rottura dei legami secondari e dal disaggrovigliamento delle macromolecole, alla vera e propria rottura della catena principale. Per definire e comprendere l'effetto dell'interazione tra film in polipropilene e AdBlue a temperature superiori a quella ambiente (condizioni operative del riscaldatore) sulle proprietà meccaniche del film stesso, sono stati effettuati al fine di determinare:

- Modulo elastico a trazione;
- Carico a snervamento.

5.3.1 Prove di trazione al dinamometro

I provini impiegati per l'esecuzione dei test a trazione hanno la tipica forma ad osso di cane: sono stati ottenuti dai film, prodotti per stampaggio a compressione, mediante l'utilizzo della fustellatrice. I provini presentano parametri geometrici concordi con un sistema di riferimento interno, riportati nella Tabella 4.1, in modo da permettere il confronto tra di essi. I provini devono essere esenti da torsione, i bordi privi di incisioni, difetti, infossature superficiali e bave.

Tabella 5.1 – Caratteristiche geometriche dei provini per la prova a trazione

| Caratteristica geometrica | Dimensione [mm] |
|----------------------------------|------------------------|
| Lunghezza totale | 80 |
| Lunghezza della parte utile | 40 |
| Larghezza alle estremità | 10 |
| Larghezza della parte utile | 4 |
| Spessore | 0,2-0,25 |



Figura5.3. immagine del dinametro usato per le prove a trazione

5.4 DSC (Differential Scanning Calorimetry)

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) è una tecnica termo-analitica che misura i flussi di calore associati alle transizioni termiche di un campione rispetto ad un riferimento (inerte), quando questi vengono sottoposti a scansioni di temperatura in atmosfera controllata. Concordemente alla classificazione delle transizioni di fase termodinamiche di un materiale si possono distinguere:

- transizioni del primo ordine: quando si ha una discontinuità nella derivata prima dell'energia libera di Gibbs rispetto ad una variabile termodinamica (e.g. temperatura, pressione). Dal momento che tali derivate corrispondono a grandezze quali volume, entropia ed entalpia, processi quali fusione, evaporazione, cristallizzazione, condensazione e sublimazione sono transizioni del primo ordine;
- transizioni del secondo ordine: quando si ha continuità nella derivata prima, ma discontinuità nella derivata seconda dell'energia libera di Gibbs. Esempi di questi fenomeni sono la transizione magnetica al punto di Curie, la transizione superfluida dell'elio liquido, la transizione vetrosa e le transizioni secondarie nel caso di polimeri amorfi e semicristallini.

Nel caso dei polimeri tale tecnica è particolarmente utile al fine di determinare informazioni quali:

- temperatura di fusione;
- calore di fusione;
- percentuale di cristallinità;
- temperatura di transizione vetrosa;
- cristallizzazione;
- presenza di riciclati/rimacinati;
- elasticizzanti;
- presenza, composizione e compatibilità di blend polimerici.

La tecnica si basa sulla misura dell'energia necessaria per annullare la differenza di temperatura tra la sostanza in analisi e il riferimento costituito da un inerte, mentre entrambi sono soggetti ai medesimi regimi di temperatura in un ambiente riscaldato o raffreddato a velocità controllata. Esistono due tipologie di sistemi DSC comunemente utilizzati:

- DSC a compensazione di potenza: dove la cella di analisi consiste di due fornaci separate che sono controllate indipendentemente secondo un programma di riscaldamento definito. Se un fenomeno esotermico o endotermico comporta una variazione di temperatura rispetto al riferimento la macchina fornisce o rimuove energia dalla fornace del campione al fine di compensare tale variazione. L'energia richiesta per fare ciò è una misura dell'entalpia relativa del campione rispetto al riferimento;
- DSC a flusso di calore: in questo caso il campione ed il riferimento sono connessi da un disco metallico a bassa resistenza e il sistema è racchiuso in una singola fornace. In questo modo la temperatura della cella viene variata in base a un predefinito programma, mentre lo strumento provvede a misurare la differenza di temperatura tra campione e riferimento, in funzione della temperatura stessa. Tale differenza è direttamente proporzionale al flusso di calore.

5.4.1 DSC a flusso di calore

Tale apparecchiatura consiste solitamente in una cella di riferimento e un porta campione separati da un ponte che funge da dispersore di calore, circondati da un blocco costituito da un corpo a temperatura costante. Il blocco è l'alloggiamento che contiene il sistema di riscaldamento, i sensori e i supporti. Quest'ultimi sono piattaforme rialzate su cui i recipienti del riferimento e del campione vengono posizionati. La dispersione di calore facilita un trasferimento rapido del calore e permette un tempo ragionevole per il raggiungimento dello stato stazionario. Il comportamento differenziale del campione e del riferimento viene registrato ed è successivamente utilizzato per determinare le proprietà termiche del campione. Un sensore di temperatura è posizionato alla base di ogni piattaforma. Associata alla cella vi è

una fornace e un sensore. La fornace è progettata per fornire un riscaldamento con velocità lineare. Tuttavia non solo la velocità di riscaldamento deve essere lineare, ma anche quella di raffreddamento. Ciò può essere realizzato raffreddando l'alloggiamento fino a basse temperature.

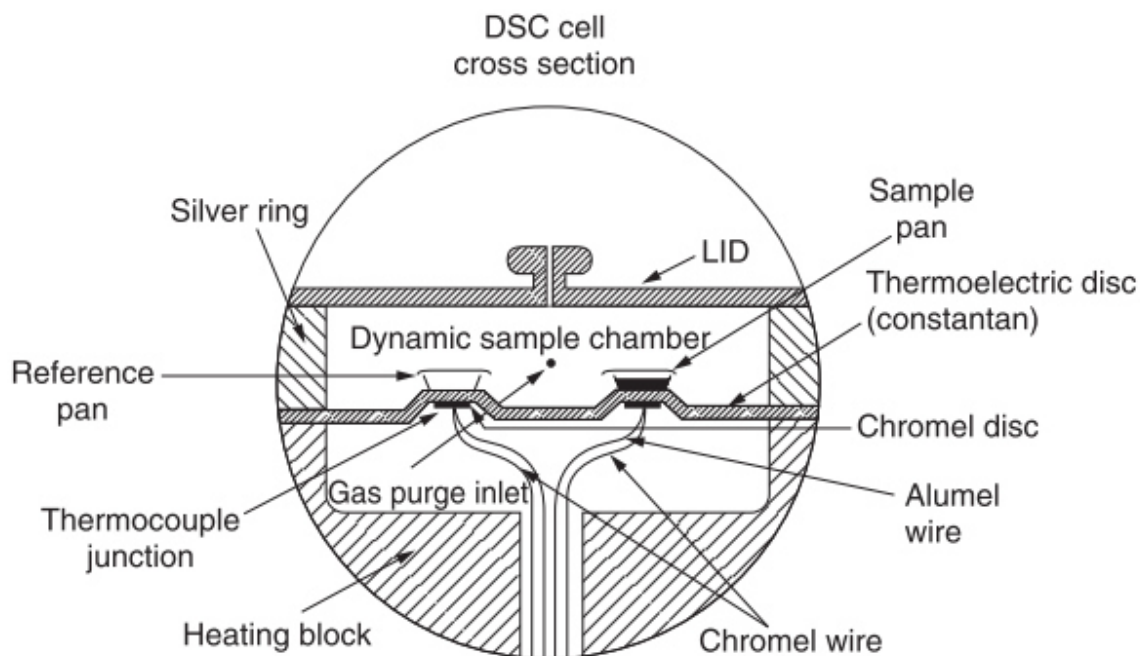


Figura 5.4. Rappresentazione schematica di una cella DSC

Infine, del gas inerte, tipicamente azoto, fluisce all'interno della cella. L'operazione del flusso di calore della DSC è basata sull'equivalente termico della legge di Ohm. La legge di Ohm stabilisce che la corrente corrisponde al rapporto tra il voltaggio e la resistenza, per cui, nel caso dell'analogo termico si ha:

$$\dot{Q} = \frac{\Delta T}{R} \quad (5.4)$$

dove \dot{Q} è la velocità del flusso termico, ΔT è la differenza di temperatura tra i sensori del campione e del riferimento e R è la resistenza termica del disco dissipatore di calore.

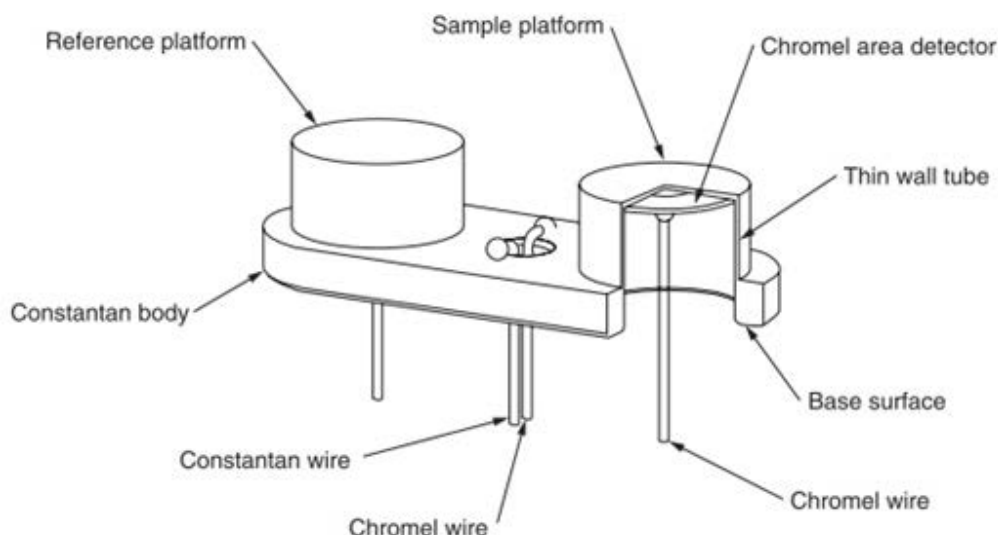


Figura 5.5. Rappresentazione del supporto di una cella DSC

5.5 NMR (Nuclear Magnetic Resonance)

Nella descrizione corretta dei fenomeni NMR dovrebbe essere utilizzato il formalismo della meccanica quantistica, ma poiché nei sistemi macroscopici a spin $1/2$ tutte le predizioni del modello classico sono in accordo con quelle della teoria quantistica, è possibile una trattazione più semplice del soggetto. Nel modello classico lo spin del nucleo atomico viene descritto come un momento magnetico rappresentato da un vettore $\vec{\mu}$. Quando un nucleo atomico interagisce con un campo magnetico uniforme e costante rappresentato dal vettore \vec{B}_0 , $\vec{\mu}$ tende ad orientarsi nella direzione del campo magnetico, risentendo di una coppia data da,

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}_0$$

che provoca la rotazione (precessione) di $\vec{\mu}$ attorno alla direzione delle linee di forza del campo magnetico \vec{B}_0 con una ben precisa frequenza angolare ν_0 , detta "frequenza di Larmor", che dipende esclusivamente dal tipo di nucleo e dalla intensità del campo magnetico \vec{B}_0 . La tecnica NMR non osserva un singolo nucleo, ma viene statisticamente misurato l'effetto complessivo di una popolazione di nuclei presenti entro il campione di materiale sotto esame. Viene quindi definito un vettore di magnetizzazione \vec{M} come la risultante della somma vettoriale di tutti i momenti magnetici $\vec{\mu}$ dei singoli nuclei, ciascuno dei quali potrà avere la componente parallela a \vec{B}_0 , con lo stesso verso di \vec{B}_0 (allineamento parallelo), oppure con verso opposto (allineamento antiparallelo). In base alle leggi della meccanica quantistica si ha un leggero eccesso di momenti magnetici allineati in un verso rispetto all'altro, e quindi il vettore \vec{M}_0 risultante non è nullo e perciò misurabile. La popolazione di nuclei con spin parallelo N_1 , cioè orientata secondo il verso di \vec{B}_0 , possiede energia potenziale minore E_1 e si trova in soprannumero rispetto alla popolazione N_2 con

spin antiparalleli e con energia potenziale maggiore E_2 . La distribuzione della popolazione nei due livelli energetici E_1 ed E_2 è data dalla legge di distribuzione di Boltzmann:

$$N_2/N_1 = e^{-\Delta E/k_B T}$$

dove k_B è la costante di Boltzmann, T è la temperatura espressa in kelvin e $\Delta E = E_2 - E_1$ è la differenza di energia tra i due livelli. Quindi il vettore M , risultante dall'azione del campo magnetico sugli spin nucleari, ha ampiezza uguale a quella dell'eccesso di spin (popolazione N_1) definito dal modello quantistico e orientazione uguale a quella del campo esterno B_0 applicato. In definitiva, è possibile ottenere da un piccolo volume di materia un vettore magnetizzazione misurabile dato dalla composizione dei vettori (non misurabili) μ dovuti agli spin dei nuclei contenuti nella materia. Per poter rilevare questo vettore M occorre perturbare il sistema dal suo stato di equilibrio, ad esempio applicando un secondo campo magnetico B_1 perpendicolare a B_0 e variabile nel tempo. (B_1 può essere indotto per mezzo di un segnale a radiofrequenze). Se B_1 ruota intorno a B_0 con frequenza uguale a ν_0 cambiando il sistema di riferimento e ponendosi solidali con B_1 , si osserva che il vettore M precessa attorno a B_1 con frequenza angolare ν_1 , variando in questo sistema di riferimento la propria orientazione rispetto alla direzione del campo B_0 .

I campi B_0 e B_1 sono detti rispettivamente campo di polarizzazione e campo di eccitazione. La rotazione che il vettore M subisce rispetto al campo principale per effetto del campo B_1 dipende dall'energia assorbita dai nuclei e quindi anche dal "tempo di applicazione" τ di B_1 stesso. L'angolo è detto angolo di flip. Tramite opportuni valori del campo B_1 applicato e del tempo τ è possibile ruotare il vettore M di 90° ed in questo caso si parla di impulso di 90° ; è anche possibile capovolgere la direzione del vettore M con un impulso di 180° detto impulso di inversione o "impulso pigreco". In questo caso una parte dei nuclei della popolazione N_1 ha acquistato energia tale da far cambiare direzione ai loro momenti magnetici μ , tanto che si dovrebbe raggiungere la situazione ideale in cui il numero dei nuclei con μ antiparalleli eguaglia il numero di nuclei con μ paralleli ($N_1 = N_2$ questa situazione si raggiungerebbe, in base alla legge di Boltzmann, solo quando la temperatura del sistema di spin è infinita), per cui il sistema di spin non è più in equilibrio termodinamico con l'ambiente (reticolo). Perciò, una volta spento B_1 , il sistema di spin dovrà cedere l'eccesso di energia al reticolo.

Terminata la perturbazione dovuta al campo B_1 si ristabilisce l'equilibrio di partenza tra spin degli atomi del campione e campo B_0 con determinate modalità temporali. L'ampiezza del vettore M non è conservata durante quello che viene definito "processo di rilassamento". Esso coinvolge due fenomeni: il rilassamento trasversale o annullamento della componente trasversale M_{xy} ed il rilassamento longitudinale o recupero della magnetizzazione longitudinale M_z . L'evoluzione delle componenti del vettore $M(t)$ viene descritta, nel sistema di riferimento rotante con le equazioni di Bloch. La costante di tempo T_1 , che governa il ritorno all'equilibrio della componente longitudinale del vettore M , è definita tempo di rilassamento spin-reticolo, in quanto coinvolge i trasferimenti di energia che avvengono tra il sistema di spin ed il resto dell'ambiente. La costante di tempo T_2 , che

governa l'annullamento della componente trasversale del vettore M , è definita tempo di rilassamento spin-spin in quanto coinvolge le interazioni tra i momenti magnetici dei singoli nuclei, cioè è legata alla dinamica temporale che porta gli spin atomici a perdere di coerenza e quindi a sfasarsi. Nel caso che il campo B_0 non sia perfettamente omogeneo a livello locale a causa di disomogeneità del campo esterno applicato, od a causa di differenze puntuali di suscettività magnetica del sistema, oppure per l'applicazione di un campo magnetico caratterizzato da un preciso gradiente, la frequenza di precessione dei nuclei viene a dipendere anche dalla posizione che essi occupano rispetto a tali disomogeneità locali. Ogni pacchetto di spin può precedere allora ad una sua velocità nei diversi punti del campione, sfasandosi di fatto rispetto agli altri. Si osserva dunque un decadimento del vettore M più rapido di quello che ci si aspetterebbe dal solo rilassamento spin-spin dovuto al minore ordine del sistema. Questo fenomeno è considerato nella costante di tempo T_2 . Il tempo di rilassamento T_2 è sempre minore o uguale a T_1 .

Le equazioni di Bloch sono alla base della scelta di ogni sequenza di eccitazione e della successiva acquisizione ed elaborazione del segnale. Una volta terminata l'azione perturbante del campo B_1 , dopo un tempo di applicazione T_p , si segue l'andamento del ritorno all'equilibrio della magnetizzazione macroscopica M che tende a riallinearsi al campo B_0 . Il segnale prodotto dalla variazione nel tempo del vettore M viene misurato in laboratorio usando una bobina ad induzione elettromagnetica posta attorno al campione in direzione ortogonale al campo esterno, che si comporta come una antenna: le variazioni della componente trasversale di M si vanno a concatenare alla bobina, inducendo in essa una piccola forza elettromotrice (misurabile tramite un ricevitore a radiofrequenza) che oscilla alla frequenza di Larmor.

Il segnale NMR, detto FID (Free Induction Decay, decadimento libero dell'induzione) è approssimativamente monocromatico ed oscilla alla frequenza di Larmor, attenuandosi in maniera esponenziale con il tempo in funzione della costante di tempo T_2^* . Per la formazione di immagini, si utilizzano sequenze di eccitazione opportunamente progettate che consentono di enfatizzare la dipendenza del FID dai tre parametri: densità protonica ρ , T_1 , T_2 . Un parametro caratteristico di tutte le sequenze è il tempo di ripetizione TR, ossia l'intervallo di tempo fra l'inizio di una sequenza di eccitazione e l'inizio della successiva. Inoltre non si misura direttamente il FID ma un segnale "eco", composto da 2 FID speculari. Il passo fondamentale che ha permesso di avere dal segnale NMR anche una codifica spaziale sul volume del campione è stata l'introduzione dei gradienti di campo magnetico: questo ha permesso di ottenere immagini spaziali del "campione" esaminato. Se oltre al campo magnetico principale B_0 ed a quello rotante B_1 viene applicata ad una piccola zona del materiale in esame un campo magnetico variabile linearmente nel volume del campione, ma di intensità molto minore di quello polarizzante, la frequenza di risonanza di Larmor in quella zona cambia in funzione della somma tra il campo principale ed il valore in quel punto dell'intensità del campo secondario. Risulta quindi possibile (sapendo in quale area viene applicato il campo secondario) legare il segnale di ritorno a coordinate spaziali, e di conseguenza avere anche una misura della densità protonica in un ben preciso punto del materiale, in particolare il segnale raccolto dall'antenna sarà una somma di termini oscillanti avente la forma di una trasformata di

Fourier della distribuzione delle densità dei protoni del volume acquisito. Antitrasformando il segnale $S(t)$ si ottiene la distribuzione della densità di protoni $\rho(r)$. La parte centrale dello spazio k (basse frequenze) determina il contrasto dell'immagine, mentre le parti esterne (alte frequenze) influiscono sui dettagli dell'immagine. Impostando particolari sequenze di segnali di eccitazione che pesino selettivamente i contributi al segnale dati dai diversi parametri (T_2 , T_2^* , T_1 , ρ), si possono ottenere informazioni sul tipo di tessuto in esame. La rappresentazione in termini di Fourier del segnale $S(t)$ permette una facile visualizzazione grafica delle varie strategie che possono essere usate per l'acquisizione delle immagini. Al crescere del tempo, l'evoluzione del segnale descrive una traiettoria nello spazio k , ed in ogni suo punto il valore della trasformata k è dato dal valore di $S(t)$. In linea di principio si può percorrere una qualunque traiettoria nello spazio k impostando opportunamente l'andamento temporale dei gradienti.

La risonanza magnetica trova impiego in chimica. A grandi linee si possono distinguere quattro grandi aree di ricerca: spettroscopia di correlazione, spettroscopia ad alta risoluzione, spettroscopia imaging MRI e infine spettroscopia Rheo-NMR. La spettroscopia di correlazione e quella ad alta risoluzione sono utilizzate principalmente come tecniche per caratterizzare la struttura delle molecole. La spettroscopia di correlazione include gli esperimenti di disaccoppiamento e disaccoppiamento selettivo e le spettroscopie pluridimensionali (essenzialmente bidimensionali).

La spettroscopia imaging e la Rheo-NMR sono solitamente utilizzate per individuare parametri chimico-fisici. La tecnica di imaging NMR può visualizzare, in una specifica immagine, il profilo delle velocità del flusso e la densità molecolare all'interno di una cella reologica. Il metodo è non invasivo e fornisce informazioni sull'esatta natura del flusso di deformazione. È possibile infatti immettere un rotore all'interno del probe NMR imaging e determinare immagini di velocità di flusso generate dallo shear all'interno della couette che crea flussi stazionari all'interno del sistema. L'impiego contemporaneo delle due tecniche reologia e risonanza magnetica permette di eseguire misure utilizzando solo piccole quantità di campione ed inoltre, grazie alle piccole dimensioni della cella, è possibile raggiungere alti valori di velocità di flusso. La spettroscopia monodimensionale in chimica-fisica viene utilizzata solitamente per il calcolo del coefficiente di autodiffusione. La tecnica Pulsed Gradient (acronimo: PG-NMR) fornisce un metodo conveniente e non invasivo per misurare il moto traslazionale molecolare correlabile al coefficiente di autodiffusione D . La tecnica PG-NMR permette di seguire spostamenti quadratici medi compresi tra i 100 Å e 100 μm , cioè nel range relativo alle dimensioni delle molecole organizzate in sistemi supramolecolari, come le fasi liquido-cristalline. La sequenza utilizzata per questa tecnica è stata proposta da Stejskal e Tanner.

5.6 Misure di pH - pHmetro

Un piaccametro o pHmetro è un apparecchio elettronico usato per misurare il pH di un liquido. Può essere equipaggiato anche con sonde particolari adatte alla misura del pH di campioni solidi e semi-solidi. Un tipico piaccametro consiste di una sonda (un elettrodo a vetro) collegata ad un dispositivo elettronico che raccoglie il segnale della sonda, calcola il valore di pH corrispondente e lo rappresenta su un display.

La sonda per pH è generalmente un elettrodo a vetro che misura la differenza di potenziale elettrico su due lati di una sottile membrana di vetro posta all'estremità dell'elettrodo, tale differenza di potenziale è legata alla differenza tra le concentrazioni degli ioni idrogeno all'interno e all'esterno della membrana. Un'unità di pH generalmente produce una differenza di potenziale di circa 0,059 V. Spesso le sonde immerse nella soluzione sono due: oltre all'elettrodo viene immersa anche una sonda di temperatura, il cui compito è correggere la lettura dell'elettrodo in funzione dell'effettiva temperatura del campione.

Il circuito del misuratore fondamentalmente è un voltmetro che mostra i risultati in scala di unità di pH anziché in volt. L'impedenza del misuratore dev'essere molto alta, a causa dell'alta resistenza elettrica (tra i 20 e i 1000 M Ω) degli elettrodi a vetro comunemente usati. Il circuito di un semplice piaccametro consiste di un amplificatore operazionale con un guadagno totale di circa 17 volte. L'amplificatore converte il debole potenziale elettrico prodotto dalla sonda (-59.16 mV/pH nelle soluzioni basiche, +59.16 mV/pH nelle soluzioni acide) in unità di pH, spostando il risultato di 7 unità (offset) per farlo rientrare nella scala di pH:

- alla neutralità (pH = 7) la sonda non presenta potenziale elettrico.
- a pH alcalini (pH > 7) la sonda produce un potenziale elettrico compreso tra zero e -414.12 mV ($7 * -59.16$ mV); una lettura di -177.48 mV per esempio corrisponde quindi a $-(-0.18) * 17 + 7 = 10$ unità di pH.
- a pH acidi (pH < 7) la sonda produce un potenziale elettrico compreso tra zero e +414.12 mV; una lettura di +177.48 mV per esempio corrisponde a $-(0.18) * 17 + 7 = 4$ unità di pH.

Calibrare un piaccametro significa dal punto di vista elettrico aggiustare i valori di guadagno e di offset del circuito amplificatore affinché il valore fornito dallo strumento coincida con quello previsto dalla lettura di alcune soluzioni standard dal pH noto. Operativamente, la calibrazione viene condotta con due o tre soluzioni tampone standard, preferibilmente prima dell'uso, anche se i piaccametri più moderni sono stabili anche fino ad un mese. Nella calibrazione a due punti si usa una soluzione tampone a pH 7,01 (praticamente neutra) e una a pH 10,01; in quella a tre punti si aggiunge anche una terza soluzione tampone a pH 4,01.

Guadagno e offset vengono aggiustati ripetutamente fino a quando gli standard utilizzati producono la lettura di pH attesa. Negli strumenti più moderni questo aggiustamento è eseguito in maniera completamente automatica.

Terminata la calibrazione, l'elettrodo viene sciacquato con acqua distillata, asciugato e immerso nel campione.

Purtroppo questi strumenti tendono a stararsi con il tempo e quindi bisogna calibrarli regolarmente. Se si usa il phmetro giornalmente per un miglior funzionamento dello strumento si consiglia di calibrarlo almeno 1 volta ogni 15/20 misurazioni.

L'elettrodo a vetro è generalmente conservato immerso in una soluzione a pH 3 per impedire che la membrana di vetro si secchi; si tende ad evitare l'uso di acqua distillata perché potrebbe estrarre per osmosi gli ioni idrogeno presenti all'interno dell'elettrodo.

5.7 Misure di resistività

La resistività elettrica, anche detta resistenza elettrica specifica, è l'attitudine di un materiale ad opporre resistenza al passaggio delle cariche elettriche. Nel sistema internazionale la resistività si misura in ohm per metro ($\Omega \cdot m$). La definizione di resistività si ricava dalla relazione, $R=L/(\sigma \cdot S)$, da cui si ricava che σ , la resistività è pari a $R \cdot S/L$ dove R è la resistenza elettrica, S è la superficie perpendicolare al passaggio di corrente e L lo spessore del campione.

Lo strumento usato per la misura di questa proprietà del film è stato l'elettrometro Keithley 6517 accessoriato della sonda per misure di resistività 8009.

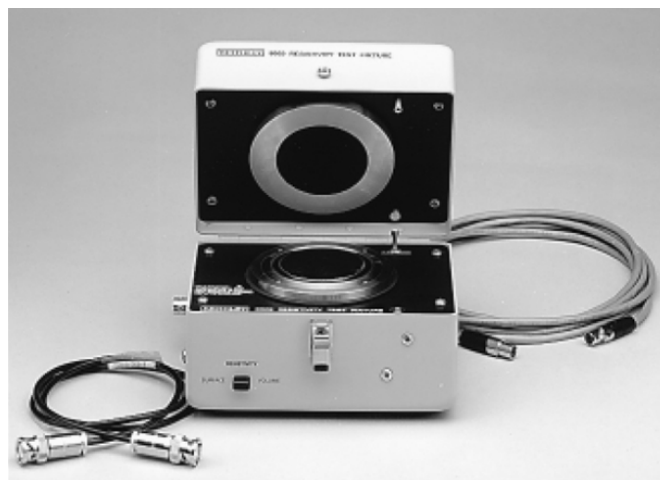


Figura 5.6. Immagine della sonda Keithley 8009

La misura necessita, però, dell'inserimento, da parte dell'operatore, attraverso l'interfaccia digitale, dello spessore del film di cui si vuole conoscere la resistività. Poiché lo strumento misura la resistenza generata dal film nel circuito elettrico; questa successivamente e in modo del tutto automatico, viene moltiplicata per lo spessore (inserito) e divisa per la superficie perpendicolare al passaggio di corrente (costante caratteristica della cella). La dimensione dei provini deve essere compresa tra $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ e $7\text{cm} \times 7\text{cm}$. Lo strumento ha un'incertezza di misura del 5%.

5.8 Prove di corrosione

La norma ASTM G102 – 89(2010) definisce dei metodi di correlazione tra corrente elettrica e corrosione elettrochimica (in termini di perdita di massa). Secondo la definizione di Ampere di corrente, Coulomb/secondo:

$$A = C/s \quad (5.5)$$

conoscendo il valore di corrente che passa in un circuito elettrico in un'unità di tempo, si conosce anche la carica totale che è stata trasportata lungo il circuito stesso. Allorché, sfruttando l'equivalenza,

$$1 \text{ C} = 6,24 \cdot 10^{18} \text{ e}^- \quad (5.6)$$

cioè, la carica di un Coulomb equivale a $6,24 \cdot 10^{18}$ volte quella dell'elettrone, si può valutare la perdita di massa di un composto conoscendo la semi-reazione di scarica che avviene all'elettrodo di cui si vuole conoscere la velocità di corrosione, per un generico composto metallico, si avrà:



Sfruttando queste considerazioni si può che una mole di metallo verrà consumata generando una carica di $n \cdot 6,022 \cdot 10^{23}$ elettroni, sapendo che la carica di un Coulomb equivale a $6,24 \cdot 10^{18}$ volte quella dell'elettrone, si può concludere che una mole di metallo sarà consumata da una carica di $n \cdot 6,022 \cdot 10^{23} / 6,24 \cdot 10^{18}$ che equivale a $n \cdot 96506 \text{ C}$ (cioè un Faraday).

Questi calcoli risultano piuttosto complessi nel caso di metalli a valenza variabile, poiché n non è costante nel tempo. Assumendo n costante nel tempo e uguale a 1 si può definire il tempo necessario a corrodere una mole di metallo, in un circuito dove scorre un corrente costante dell'intensità di 1 mA:

$$t = 96506 \text{ C} / 0.001 \text{ C/s} = 9.65 \cdot 10^7 \text{ s} \quad (5.8)$$

che equivale a 3 anni e 21 giorni necessari per consumare una mole di metallo. Così facendo si può stimare la durata nel tempo di un metallo esposto ad un ambiente corrosivo che generi una corrente di corrosione misurabile. Per questo motivo è necessario condurre la prova disponendo di uno strumento sufficientemente preciso da poter misurare correnti dell'ordine dei nano Ampere, in modo da poter osservare fenomeni, che risultano trascurabili in un arco di tempo limitato, com'è quello di un test.

Per assolvere questo compito è stato scelto uno strumento di elevata precisione, con una risoluzione che arriva al nA e un'incertezza limitata al 5%. In figura 7. Si può vedere un'immagine dello strumento.



Figura 5.7 Immagine del multimetro scelto per le misure di corrente nelle prove di corrosione.

Capitolo 6

Risultati delle prove sperimentali sul film di Polipropilene

L'obiettivo di queste analisi è stato quello di caratterizzare il film in polipropilene, che era stato scelto per la protezione del riscaldatore, definire, quindi, le sue proprietà meccaniche ed elettriche così da escludere una possibile degradazione micro strutturale delle catene, dovuta al contatto prolungato e a temperatura relativamente alta, 80°C, con AdBlue. Inoltre si è condotta un'analisi alla DSC per capire se, nel tempo, la cristallinità del polimero potesse subire delle modifiche. (Inoltre si sono condotti dei test di permeazione, al permeabilmetro, per conoscere le proprietà barriera del film alla CO₂ e al vapore acqueo.)

6.1 Materie prime

Il film di polipropilene utilizzato è stato prodotto dalla Verbanofilm s.r.l., azienda leader nella produzione di film per imballaggi e packaging, alimentare e sanitario. Il film è stato scelto fra uno di quelli presenti catalogo aziendale, nella sezione basso saldanti. La scelta di un prodotto a catalogo è stata fatta per minimizzare i costi il più possibile. La tecnologia di produzione del film è l'estrusione su cast: si estrudono diversi strati di polimeri attraverso una filiera a testa piana che vengono stesi su rulli raffreddati ad acqua. Il film che è stato scelto è costituito da tre strati di film, come si può vedere in modo schematico dalla figura 6.1.



Figura 6.1: sezione schematica della struttura del film scelto per la protezione del riscaldatore

I due strati esterni sono costituiti da un polipropilene, con punto di fusione inferiore rispetto a quello che costituisce la parte centrale, copolimerizzato con una percentuale di etilene non specificata dal fornitore. Lo scopo di questo tipo di struttura è facilitare la saldatura del film. La

parte centrale del film, invece, costituisce la barriera ai possibili penetranti, avendo un grado di cristallinità maggiore, rispetto al copolimero usato negli strati esterni e soprattutto uno spessore decisamente superiore. Il film costituito da questi tre strati ha uno spessore di 0,250 mm nominale con una variabilità inferiore al 5%.

Il fornitore ha confermato la presenza di scivolanti all'interno del *blend* polimerico, senza però specificare la precisa composizione né la tipologia. Additivi scivolanti sono stati introdotti nel polimero per ridurre al minimo l'adesione di liquidi sulla superficie del film.

6.2 Preparazione dei campioni

Sebbene il film fosse stato prodotto con la tecnica dell'estrusione cast che limita l'orientazione delle catene polimeriche, i provini, tagliati per essere testati al dinamometro, sono stati preparati in modo da limitare al massimo l'effetto dell'orientamento delle catene, scegliendo sempre lo stesso verso del film durante il taglio con la fustellatrice. Le dimensioni dei provini sono state riportate in tabella 6.1.

Tabella 6.1 – Caratteristiche geometriche dei provini per la prova a trazione

| Caratteristica geometrica | Dimensione [mm] |
|----------------------------------|------------------------|
| Lunghezza totale | 80 |
| Lunghezza della parte utile | 40 |
| Larghezza alle estremità | 10 |
| Larghezza della parte utile | 4 |
| Spessore | 0,2-0,25 |

A questo punto si è passati all'invecchiamento di tali provini: per simulare le condizioni presenti nel serbatoio: sono stati immersi in AdBlue a 80°C (temperatura massima raggiungibile dal riscaldatore) per un totale di 4 settimane. Il tempo è stato calcolato sulla base di un possibile utilizzo prolungato del riscaldatore durante tutto l'arco della sua vita (cioè si è scelto di mettersi nelle condizioni di utilizzo estreme, paesi molto freddi dove la temperatura raggiunge i -11,0°C per varie settimane all'anno). Il prelievo dei campioni è avvenuto settimanalmente, per un totale di 4 prelievi di campioni invecchiati in AdBlue (chiaramente si sono testati anche dei provini non invecchiati). Per poter confrontare i risultati ottenuti da un invecchiamento in un ambiente aggressivo come quello generato dall'AdBlue, contemporaneamente ai precedenti, si sono immersi, altri provini in acqua alla temperatura di 80°C. In questo modo si può valutare l'effetto dell'ambiente alcalino sulla struttura del film.

Questa procedura è stata ripetuta per le prove di resistività, dove si sono immersi in AdBlue e in acqua i provini per un totale di quattro settimane, i prelievi sono continuati ad essere settimanali. Come nel caso precedente si sono testati anche dei provini non invecchiati.

I test che sono stati condotti con la DSC hanno utilizzato, solo, provini invecchiati quattro settimane, così da evitare l'introduzione di errori casuali nella misura, che potrebbero generare delle ambiguità nell'analisi dei dati raccolti.

(Per quanto riguarda le prove di barriera non sono stati utilizzati provini invecchiati.)

6.3 Prove di trazione

L'obiettivo di queste prove è quello di determinare l'eventuale decadimento delle proprietà meccaniche del film in polipropilene causato dal contatto con AdBlue alla massima temperatura di esercizio del riscaldatore, 80°C. Il parametro di maggior interesse in questa analisi è lo sforzo di snervamento, poiché si vuole valutare la possibile degradazione dei legami tra le catene polimeriche generata dalla permeazione dell'AdBlue attraverso il film.

I provini sono stati fustellati cercando di ridurre al minimo l'effetto dell'orientazione delle catene sul carico di snervamento, quindi si è seguita sempre la stessa direzione di taglio. La forma classica ad osso di cane è stata considerata la scelta più adatta per la prova in questione, poiché limita, rendendo trascurabile, l'effetto di indebolimento generato dalle morse sul film direttamente a contatto con quest'ultime.

I campioni sono stati immersi in un bagno di AdBlue per un totale di quattro settimane con prelievi settimanali, così da poter identificare un andamento oltre a definire l'eventuale perdita dello sforzo di snervamento.

I valori ottenuti durante le quattro settimane di invecchiamento sono riportati in figura 6.2 insieme a quelli ottenuti da un campione vergine, non invecchiato e a quelli ottenuti in bagno di acqua a 80°C (sempre con prelievi settimanali contemporanei a quelli in AdBlue).

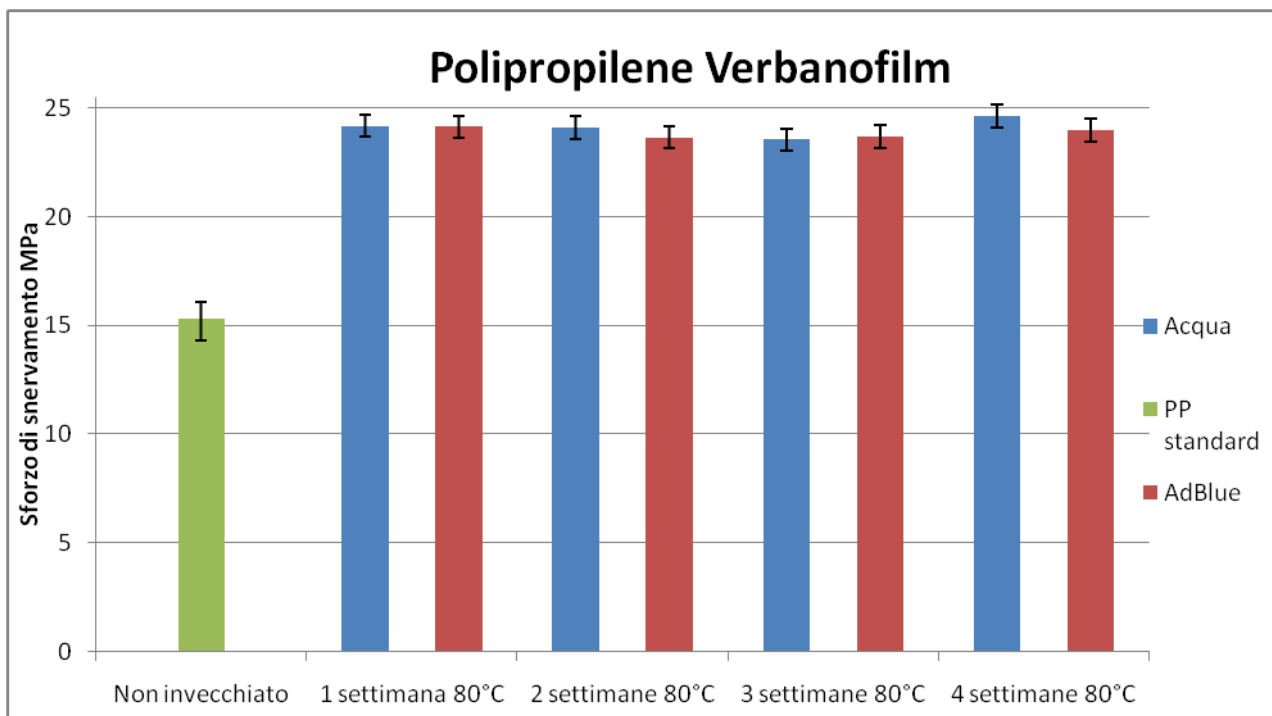


Figura 6.4: Istogramma dello sforzo a snervamento del film in polipropilene invecchiato in AdBlue.

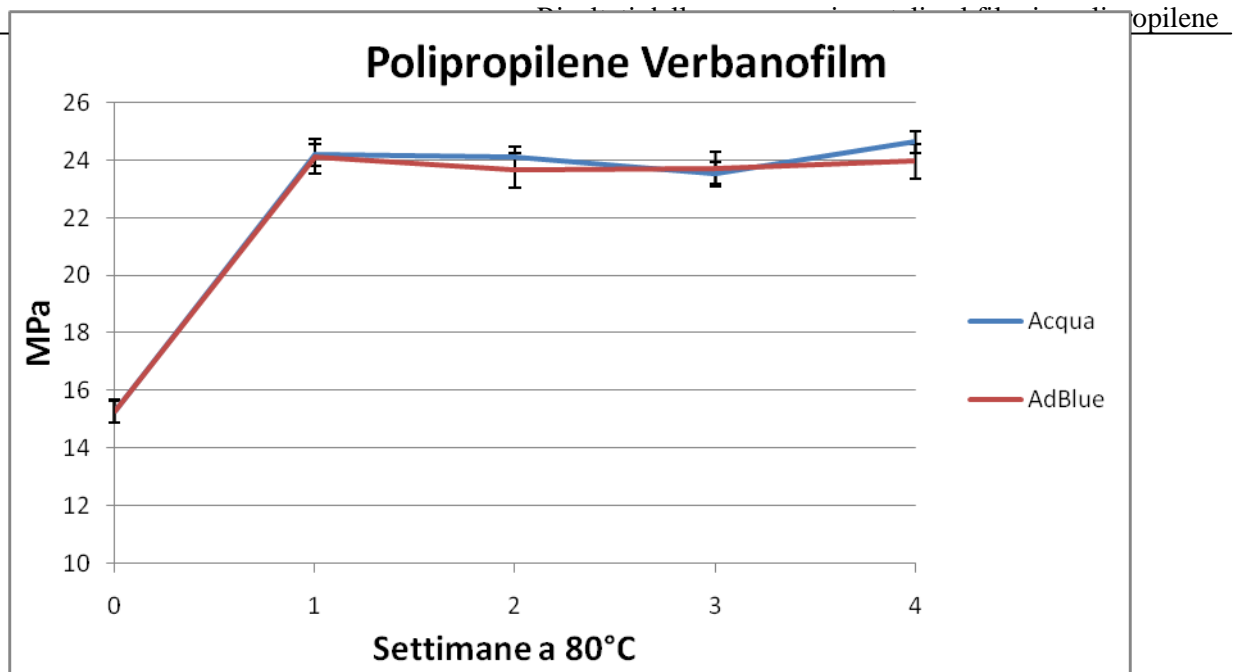


Figura 6.5. Grafico a linee dello sforzo a snervamento del film in polipropilene invecchiato in AdBlue.

I due grafici soprastanti mostrano gli stessi dati con una struttura diversa, in entrambi è presente un incremento dello sforzo di snervamento nella prima settimana di invecchiamento a 80°C, che aumenta da 15 MPa a 24 MPa. Successivamente lo sforzo non subisce modifiche considerevoli, anzi considerando le barre di errore (calcolate come deviazione standard) si può concludere che lo sforzo di snervamento sia costante per le restanti tre settimane di invecchiamento.

Questo andamento è possibile spiegarlo partendo dalla temperatura alla quale il campione è stato invecchiato: la temperatura di fusione del PP è di circa 165°C, l'invecchiamento, invece, è stato condotto a 80°C, una temperatura piuttosto distante dal punto di fusione dove le catene sono libere di muoversi e riassetarsi rendendo il film più resistente ad uno sforzo di trazione. Perciò l'energia necessaria affinché le catene possano ricombinarsi completamente aumentando le proprietà meccaniche del film, che è stato prodotto da un processo di estrusione cast e, quindi con un'orientamento minimo delle catene, non può essere fornita dal bagno, di acqua o AdBlue, a 80°C. Ciononostante la temperatura di invecchiamento permette un certo riassetamento delle catene, non completo, che migliora le proprietà meccaniche solo per la prima settimana. Poi le catene non ricevendo energia sufficiente per riassetarsi completamente, rimangono nella posizione raggiunta, senza modificare ulteriormente lo sforzo di snervamento.

Infine si nota che l'effetto dell'ambiente aggressivo, alcalino, generato dall'AdBlue non influisce minimamente sullo sforzo di snervamento del film: i valori valutati con le barre di errore relativi a invecchiamenti diversi non sono distinguibili. Perciò l'utilizzo di un liquido alcalino non influisce sulla struttura molecolare del polimero nemmeno a temperature relativamente alte (80°C) come sono quelle massime raggiungibili dal riscaldatore.

6.4 Test di resistività

Questo test ha lo scopo di indagare le proprietà elettriche del film e precisamente di valutare la resistività offerta dal polimero al passaggio di corrente. I provini non necessitano di alcuna particolare preparazione: è richiesta l'assenza di difetti superficiali e una dimensione compresa tra 10cmx10cm e 6cmx6cm. Risulta importante l'assenza di difetti superficiali di qualsiasi tipo (urti, difetti nella produzione, fori ...) poiché lavorando con intensità di corrente molto basse, dell'ordine dei picoAmpere, la presenza di un difetto potrebbe generare un passaggio facilitato di corrente che diminuirebbe notevolmente la resistività del film. Mentre le dimensioni dei provini, precedentemente citate, sono necessarie per avere la superficie dell'elettrodo di forma circolare completamente coperta dal film da testare.

Come per il precedente test si sono invecchiati i provini in due diversi bagni a 80°C, acqua e AdBlue, così da poter verificare l'effetto dell'ambiente alcalino sulla resistività del film, e si è misurata la resistività sul film vergine, non invecchiato, in modo da avere un riferimento.

Lo strumento necessita dell'inserimento dello spessore del film per poter calcolare la resistività del film. Inoltre è necessario impostare la differenza di potenziale necessaria a generare il passaggio di corrente: essendo lo strumento molto sensibile sono stati sufficienti 100 Volt per misurare la corrente.

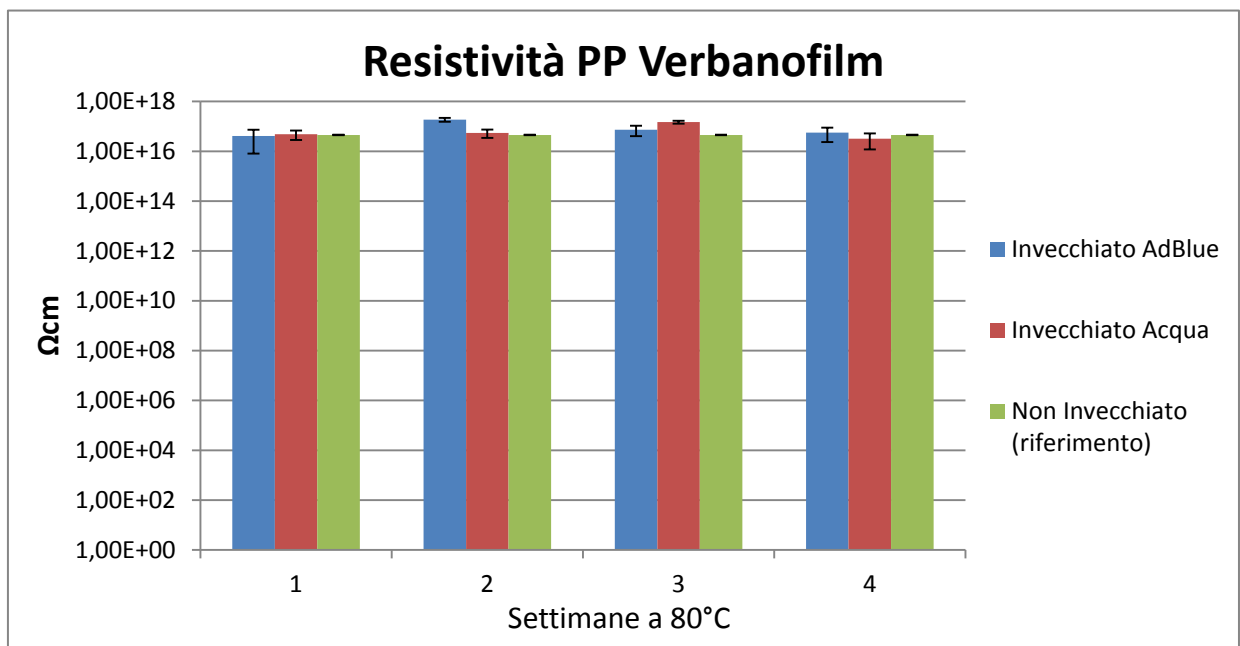


Figura 6.6: Grafico della resistività in funzione dell'invecchiamento in AdBlue e Acqua

Il grafico in figura 6.6 mostra come varia la resistività del film in polipropilene, con l'invecchiamento in AdBlue e acqua. Si può notare dai valori presentati che l'influenza del bagno di AdBlue o acqua sulla resistività del film è trascurabile. Il valore della resistività rimane compreso tra 10^{16} e 10^{17} Ωcm, quindi considerando la deviazione standard generata dagli errori di misura e da un'incertezza dello strumento dichiarata dal costruttore pari al 5%, risulta ragionevole assumere che

non si possa dedurre una modifica nella resistività dovuta all'invecchiamento nei bagni di AdBlue o acqua.

Perciò, non mostrando una modifica della resistività, può essere esclusa la degradazione delle catene causata del processo di permeazione attraverso il film. I composti che si adsorbono sulla superficie per attraversare il film durante il processo di permeazione, non alterano la microstruttura del polimero generando passaggi preferenziali alle specie penetranti. La presenza di canali preferenziali per le sostanze permeanti, sarebbe stata individuata in un corrispondente decremento della resistività, che i dati presentati escludono completamente.

6.5 Analisi DSC

L'obiettivo di questo test continua ad essere quello di definire una possibile modifica micro strutturale del film, in questo caso la proprietà ad essere indagata sarà la cristallinità del polimero durante l'invecchiamento a 80°C in AdBlue. Infatti la percentuale di cristallinità, risulta essere una delle più influenti proprietà del film sul fenomeno della permeazione. Questo viene esposto chiaramente nella tabella 2.4, dove si mostra che per uno stesso polimero, all'aumentare della cristallinità diminuisce il proprio coefficiente di permeazione, che equivale ad aumentare il proprio effetto barriera. Perciò risulta interessante in questo lavoro capire, se durante la vita del riscaldatore, il film risulta modificare la propria cristallinità. Il periodo di invecchiamento previsto per il provino è di 4 settimane a 80°C. La scelta di un unico prelievo serve a limitare l'influenza degli errori casuali e, quindi, le oscillazioni dei valori di cristallinità misurati dallo strumento in provini invecchiati un numero di settimane inferiore a quattro (avendo già l'esperienza dei precedenti test). Nel caso in cui venisse osservata una modifica notevole del valore della cristallinità tra il provino invecchiato e quello vergine, si procederà con l'analisi su provini invecchiati due e sei settimane.

Inoltre il diagramma prodotto dallo strumento di analisi può fornirci alcune informazioni sulla composizione del film polimerico, infatti la presenza di picchi a temperature non comprese tra 160°C e 170°C (la temperatura di fusione del polipropilene è di 165°C), indica l'introduzione di eteropolimeri nel film. Nelle figure 6.7 e 6.8 si trovano, rispettivamente, i grafici generati dall'analisi DSC, per un provino di film non invecchiato e uno invecchiato quattro settimane in AdBlue.

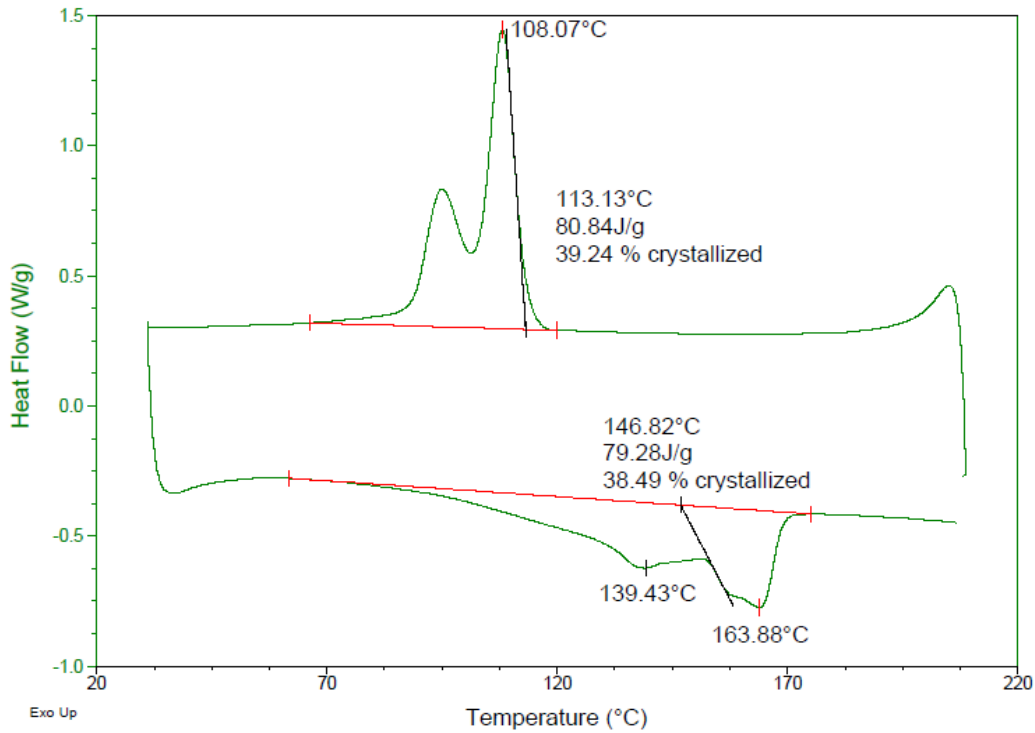


Figura 6.7. Grafico DSC di un provino di film in PP non invecchiato

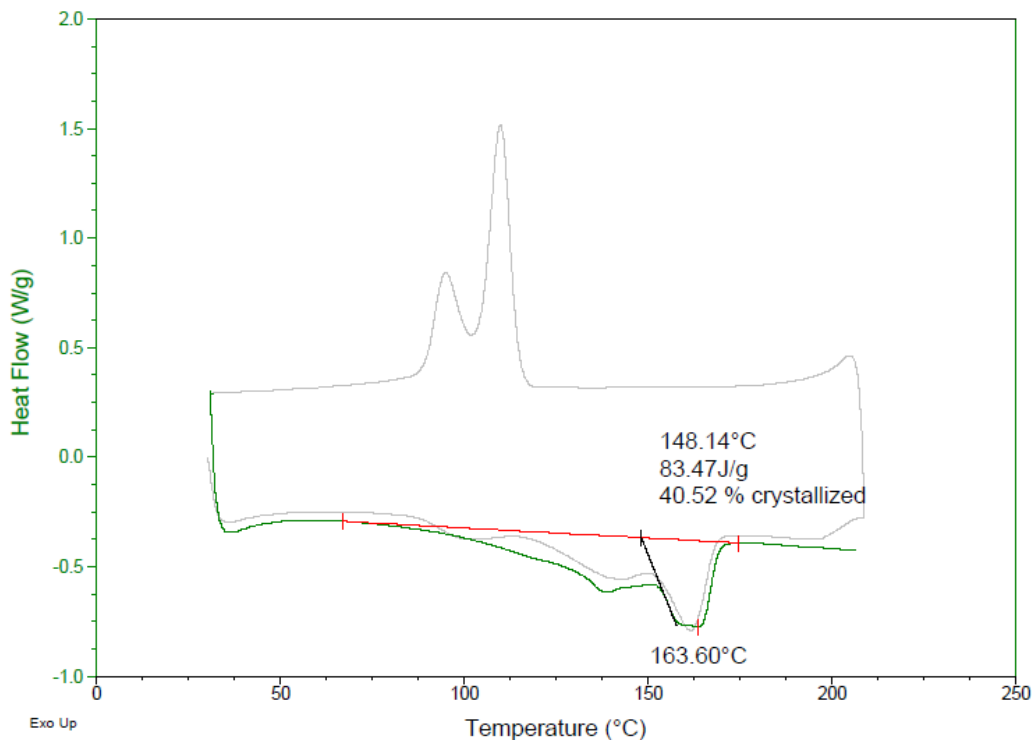


Figura 6.8. Grafico DSC di un provino di film invecchiato quattro settimane in AdBlue

Osservando i grafici nelle figure 6.7 e 6.8 si può concludere che la cristallinità non si è modificata in maniera apprezzabile dopo quattro settimane di invecchiamento, essendo la differenza di circa due punti percentuali, che possono essere generati da un errore nell'isolamento del picco, oltre che

da errori sistematici e casuali dell'intera misura. Quindi si può affermare che la struttura microcristallina del film non viene influenzato dal bagno di AdBlue in cui verrà immerso il riscaldatore per l'intera durata della sua vita.

A proposito, invece, della composizione del film si nota, oltre al picco a 163,88°C, generato dalla fusione della parte cristallina del PP; la presenza di un altro picco a 139,43°C può essere associato alla fusione del polietilene presente nel copolimero che costituisce la parte esterna del film, che avendo una temperatura di fusione più bassa, renderà più facile il processo di laminazione in fase di sigillatura del riscaldatore.

Capitolo 7

Risultati delle prove sperimentali di permeazione nelle condizioni operative del riscaldatore e di corrosione dell'alluminio

In questo capitolo verranno esposti i risultati delle prove di permeazione nelle condizioni operative del serbatoio dove il fenomeno di permeazione attraverso il film risulta essere influenzato dall'ambiente chiuso del riscaldatore dove il sistema tenderà ad una condizione finale di equilibrio. Durante l'intero processo la *driving force* non sarà costante a causa della presenza della completa sigillatura del riscaldatore che non permette nessuno scambio di materia con l'esterno, se non attraverso la membrana polimerica posta a protezione dello stesso. Inoltre saranno possibili delle interazioni tra le sostanze che sono permeate e rimaste "intrappolate" all'interno del sacchetto protettivo che potrebbero modificare il processo di permeazione.

Successivamente sarà presentata l'analisi sulle conseguenze che la permeazione genera sul riscaldatore in alluminio protetto dal film polimerico.

7.1 Test di permeazione nelle condizioni operative del serbatoio

I precedenti test sono stati condotti per valutare le proprietà meccaniche, elettriche e di barriera del film, ma non hanno mai simulato le condizioni presenti all'interno del riscaldatore immerso in AdBlue. Quindi, prima di iniziare i test di permeazione nelle condizioni operative, si è modellato il fenomeno della permeazione in un contenitore chiuso sfruttando un modello matematico che caratterizza i processi di saturazione. L'obiettivo di questa analisi è stimare i valori che saranno misurati nelle prove sperimentali, così da poter ottimizzare la loro progettazione.

7.1.1 Modellazione del fenomeno della permeazione in un contenitore chiuso

Il sistema chiuso è costituito da due fogli di PP sigillati sui bordi, una specie di sacchetto che potesse scambiare materia con l'esterno sfruttando, solo, la permeazione di sostanze attraverso il film in PP. Il gradiente di concentrazione $\delta c/\delta t$, che descrive la variazione di concentrazione nel tempo, è proporzionale alla differenza di pressione parziale tra interno e esterno del sacchetto. A causa della permeazione dall'esterno, la pressione interna aumenterà lasciando quella esterna costante (essendo il contenitore immerso in un bagno), in questo modo il gradiente $\delta c/\delta t$ diminuirà, fino a tendere a zero all'equilibrio. L'espressione matematica per questo tipo di processo è un decadimento esponenziale, dove t_{eq} è il tempo necessario al sistema per raggiungere l'equilibrio, τ è il tempo caratteristico del sistema, c è la concentrazione nel contenitore chiuso, c_{eq} è la concentrazione all'equilibrio all'interno del sacchetto e c_{beg} la concentrazione iniziale, che risulta:

$$-\tau \frac{\delta c}{\delta t} = (c - c_{eq}) \quad (7.1)$$

$$\frac{\delta c}{(c - c_{eq})} = \frac{\delta t}{-\tau} \quad (7.2)$$

Integrando si ottiene:

$$\ln(c - c_{eq}) = \frac{t}{-\tau} + C \quad (7.3)$$

Per determinare il valore della costante d'integrazione C si impongono le condizioni iniziali di $c = c_{beg}$ per $t = 0$, da cui si ottiene $C = (c_{beg} - c_{eq})$ che sostituita in (7.3) risulta:

$$c = c_{eq} + (c_{beg} - c_{eq}) * e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (7.4)$$

Per questo tipo di processi, il fattore τ ha un significato particolare, poiché equivale al tempo necessario al processo a raggiungere il 63% del valore di equilibrio. Mentre moltiplicando per cinque volte il valore di τ si ottiene una stima del tempo necessario al sistema per raggiungere l'equilibrio:

$$t_{eq} = 5 * \tau \quad (7.5)$$

Si consideri un sistema composto da una singola fase gassosa che tende a permeare attraverso un contenitore chiuso, per calcolare il tempo necessario affinché il sistema (contenitore chiuso) raggiunga l'equilibrio, si deve calcolare τ . Per il calcolo del valore di τ , si parte dalle

equazioni della portata volumetrica (dall'ambiente esterno verso il contenitore), scritte sfruttando la definizione di *transmission rate* (che differisce dal coefficiente di permeazione per inclusione dello spessore della membrana nel valore fornito) e la definizione di portata volumetrica come variazione di volume nel tempo:

$$Q = -T_R A (P_{IN} - P_{OUT}) \quad (7.7)$$

$$Q = dn_{IN}/dt * m_{mol}/\rho \quad (7.8)$$

Eguagliando le equazioni 7.7 e 7.8 e sostituendo l'equazione di stato dei gas ideali:

$$n_{IN} = P_{IN} V / RT \quad (7.9)$$

Si ottiene un'equazione differenziale risolvibile con lo stesso metodo usato per l'equazione 7.2 (separando le variabili e integrando):

$$dP_{IN}/dt * V / RT * m_{mol}/\rho = -T_R A (P_{IN} - P_{OUT}) \quad (7.10)$$

$$P_{IN} = P_{OUT} (1 - e^{(-T_R A R T_{IN} \rho / (V m_{mol})) t}) \quad (7.11)$$

Allorché si ottiene un'espressione di τ in funzione di parametri noti che permette la predizione del tempo necessario affinché, all'interno del contenitore, si raggiunga la concentrazione di equilibrio per quella determinata sostanza:

$$\tau = V m_{mol} / (T_R A R T_{IN} \rho) \quad (7.12)$$

Dove V è il volume interno al contenitore in cm^3 , m_{mol} la massa molecolare della sostanza permeante in g/mol , T_R il *transmission rate* espresso come $\text{cm}^3/(\text{m}^2 * \text{bar} * 24\text{h})$, A è l'area esposta alla permeazione in m^2 , R è la costante universale dei gas perfetti in $\text{Pa} * \text{m}^3/(\text{mol} * \text{K})$, T_{IN} è la temperatura interna al sacchetto e ρ è la densità in g/m^3 .

L'andamento del processo descritto, è rappresentato in figura 7.1, dove viene identificato il valore di τ che corrisponde al valore di tempo necessario al sistema, per raggiungere il 63% del suo valore di equilibrio.

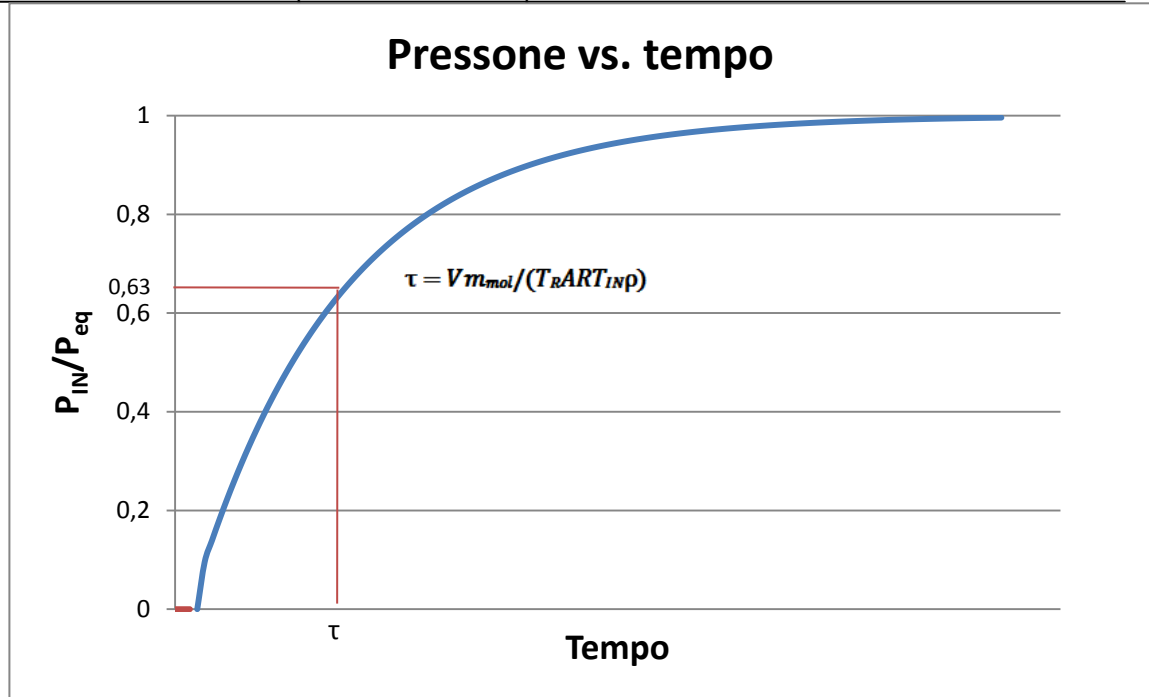


Figura7.1: grafico dell'andamento della concentrazione nel tempo.

Il modello appena presentato risulta applicabile a tutte le sostanze, purché obbediscano alla legge universale dei gas perfetti. Una sostanza che, però, fa eccezione al precedente modello è l'acqua, poiché, potendo condensare all'interno del contenitore, una volta che il processo di permeazione è avvenuto, il suo *trasmision rate* non è espresso in $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot 24\text{h})$, bensì in $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$, eliminando la differenza di pressione tra esterno e interno del contenitore come variabile del processo. Perciò si deve definire un modello apposito per poter descrivere l'andamento di un sistema che avrà l'acqua tra le sostanze permeanti.

Si parte dall'espressione della portata ponderale secondo la definizione del *trasmision rate* e di variazione della massa nel tempo:

$$M = T_R A \quad (7.13)$$

$$M = \frac{dn}{dt} * m_{mol} \quad (7.14)$$

Eguagliando le due espressioni si trova direttamente il tempo necessario a raggiungere un determinato valore di acqua permeata, sostituendo il numero di moli necessario a raggiungere l'equilibrio, si calcola direttamente t_{eq} :

$$t_{eq} = \frac{(n_{eq} - n_{in}) m_{mol}}{T_R A} \quad (7.15)$$

A questo punto si può stimare l'andamento del processo di permeazione di una miscela di sostanze che possiedono diversi *trasmision rate*, come è il caso dell'AdBlue.

7.1.2 Progettazione e risultati degli esperimenti

Questi test sono stati progettati per riprodurre le condizioni presenti nel riscaldatore. Per raggiungere questo obiettivo è stato necessario sigillare due film in PP sui bordi cosicché si creasse un volume interno che potesse ospitare le sostanze permeanti. Poiché la *driving force* dell'intero processo è la differenza tra le concentrazioni esterna ed interna al sacchetto, si è aumentato il volume interno del sacchetto, inserendo un elemento metallico, come si può vedere in figura 7.2, in modo da rendere il fenomeno della permeazione più intenso.

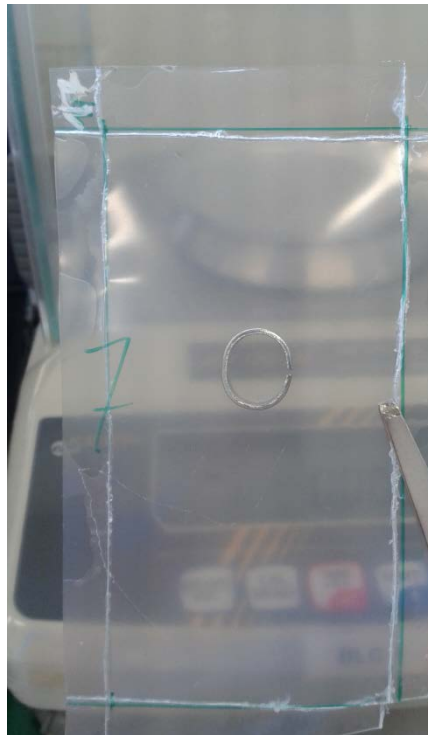


Figura 7.2: esempio di provini con volume interno generato da un anello metallico

7.1.2.1 Risultati forniti dal modello

Sfruttando le equazioni, ricavate dai modelli precedenti, si può predire il tempo necessario affinché il sistema raggiunga l'equilibrio, così da poter confrontare i valori teorici con quelli ottenuti dai dati sperimentali. Per eseguire questo calcolo è necessario conoscere i *transmission rate* dei composti alla temperature considerate; questi sono stati forniti da un laboratorio tedesco (PermLab) specializzato nelle prove di permeazione ai gas. Le tabelle di seguito, 7.1, 7.2, 7.3, 7.4, mostrano i valori teorici del tempo necessario a raggiungere l'equilibrio.

Tabella 7.1. Tempo necessario a raggiungere l'equilibrio in acqua a 25°C

| Acqua 25°C | | | | | |
|---------------------|--|--------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| A [m ²] | T _R [g/(m ² *24h)] | m _{mol} [g/mol] | n _{eq} [mol] | n _{in} [mol] | t _{eq} [h] |
| 0,001 | 0,4 | 18 | 0,0000128 | 0 | 13,8 |

Tabella 7.2. Tempo necessario a raggiungere l'equilibrio in acqua a 80°C

| Acqua 80°C | | | | | |
|---------------------|--|--------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| A [m ²] | T _R [g/(m ² *24h)] | m _{mol} [g/mol] | n _{eq} [mol] | n _{in} [mol] | t _{eq} [h] |
| 0,001 | 43,8 | 18 | 0,000161 | 0 | 1,59 |

Tabella 7.3. Tempo necessario a raggiungere l'equilibrio in ammoniaca a 25°C

| Ammoniaca 25°C | | | | | | | | |
|-----------------------|--------------------------|---|---------------------|--------------------------------|---------------------|-----------------------|-------|-----------------------|
| V [cm ³] | m _{mol} [g/mol] | T _R [cm ³ /(m ² *24h*bar)] | A [m ²] | R [Pa*m ³ /(K*mol)] | T _{IN} [k] | ρ [g/m ³] | τ [h] | t _{eq} [24h] |
| 10 | 17 | 2260 | 0,001 | 0,0000831 | 298 | 695 | 105 | 21,9 |

Tabella 7.4. Tempo necessario a raggiungere l'equilibrio in ammoniaca a 80°C

| Ammoniaca 80°C | | | | | | | | |
|-----------------------|--------------------------|---|---------------------|--------------------------------|---------------------|-----------------------|-------|-----------------------|
| V [cm ³] | m _{mol} [g/mol] | T _R [cm ³ /(m ² *24h*bar)] | A [m ²] | R [Pa*m ³ /(K*mol)] | T _{IN} [k] | ρ [g/m ³] | τ [h] | t _{eq} [24h] |
| 10 | 17 | 32000 | 0,001 | 0,0000831 | 353 | 583 | 7,46 | 1,55 |

Osservando i valori ottenuti si può concludere che la permeazione dell'acqua sia più intensa rispetto a quella dell'ammoniaca. Il tempo di equilibrio indicato nelle tabelle 7.1 e 7.2 è valido per il raggiungimento della pressione di saturazione dell'acqua nel contenitore, non tiene assolutamente conto della possibilità di condensazione dell'acqua una volta superata la barriera offerta dal film in polipropilene.

7.1.2.2 Risultati ottenuti dagli esperimenti di permeazione

I test relativi alla permeazione sono stati condotti misurando l'incremento della massa del sacchetto, generato dalla permeazione di sostanze provenienti dal bagno di immersione dei provini. Quindi l'obiettivo del test è stato definire un andamento quantitativo del processo di permeazione, l'aspetto qualitativo è stato posto in secondo piano.

I bagni di immersione previsti sono stati quattro:

- Acqua, 25 e 80 °C;
- AdBlue, 25 e 80°C.

La scelta delle temperature è stata fatta ad hoc: 80°C è la massima temperatura raggiungibile dal riscaldatore (associabile ai periodi di accensione del riscaldatore) mentre 25°C è una temperatura media annuale che possiamo associare ai momenti di spegnimento del riscaldatore che, comunque, risulta immerso in AdBlue (la maggior parte della vita del riscaldatore). Di seguito sono riportati i grafici, in figura 7.3, 7.4, 7.5 che esprimono

l'incremento di peso dei campioni causato dal fenomeno della permeazione, alle varie temperature, nei due diversi bagni (acqua e AdBlue).

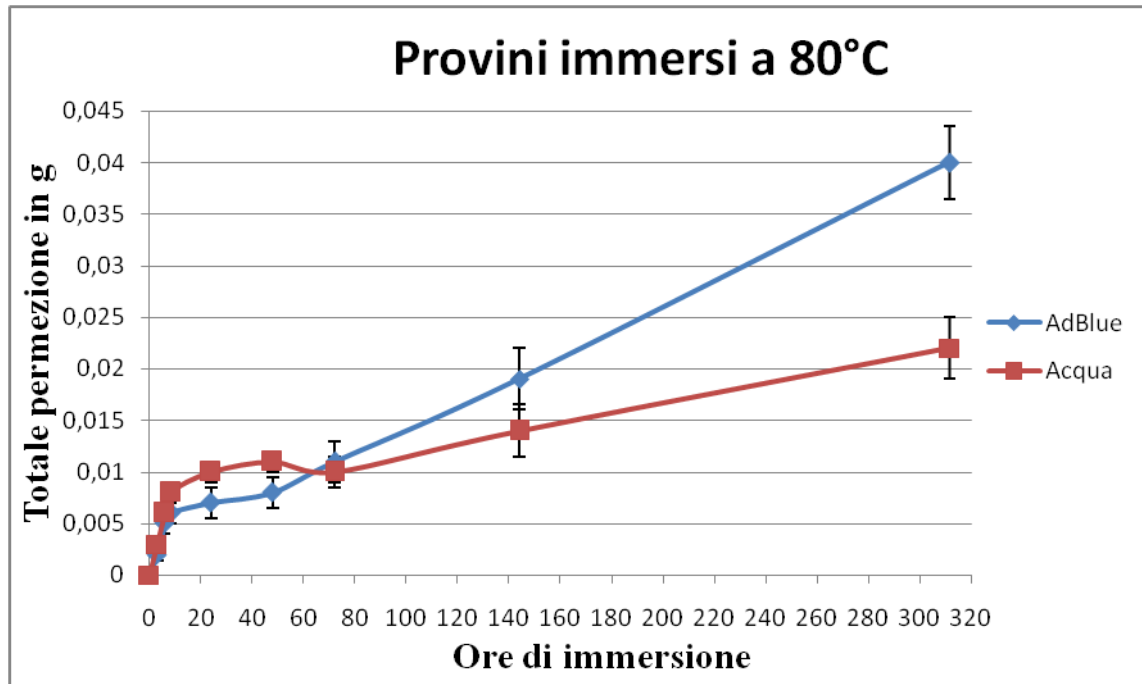


Figura 7.3. Grafico grammi di sostanze permeate vs. tempo in bagno di acqua e AdBlue a 80°C

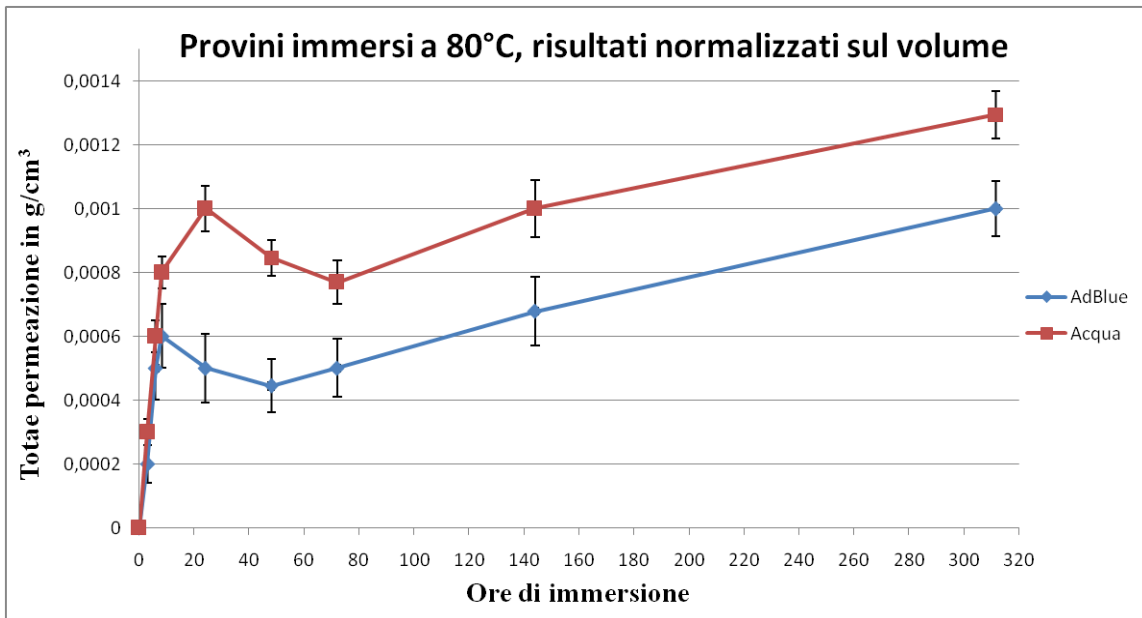


Figura 7.4. Grafico grammi di sostanze permeate/volume contenitore vs. tempo di immersione a 80°C

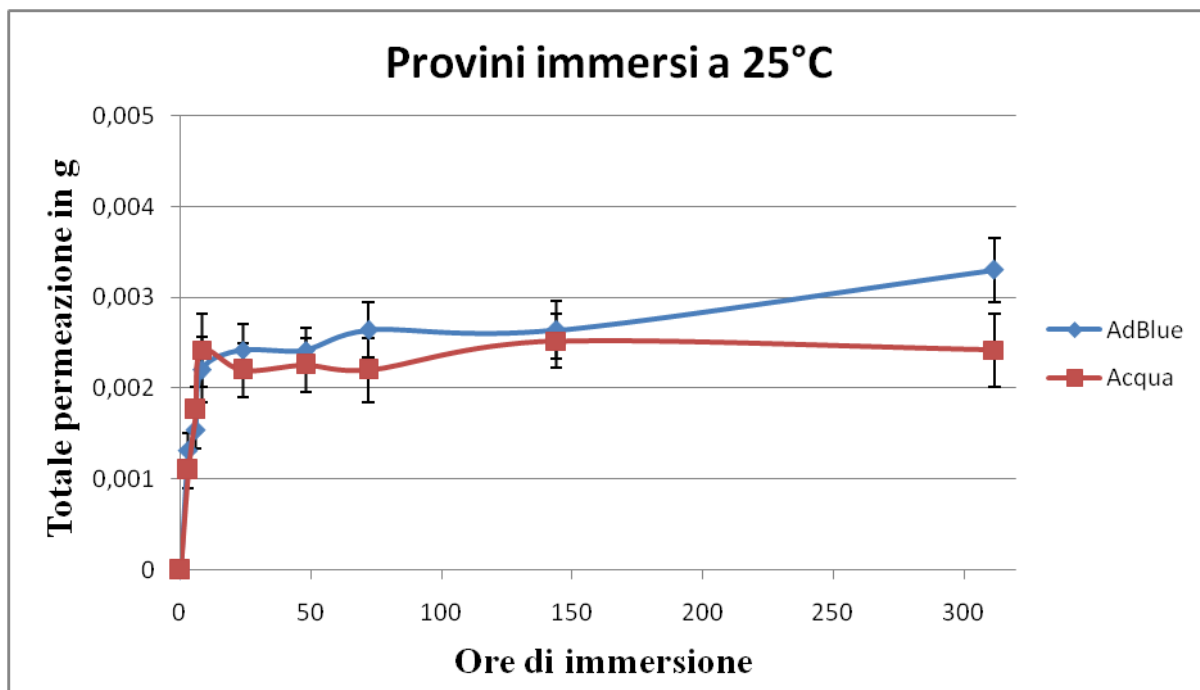


Figura 7.5. Grafico grammi di sostanze permeate vs. tempo di immersione a 25°C

Per analizzare i grafici riportati sopra, risulta utile separare l'analisi secondo la temperatura del bagno d'immersione dei provini e confrontare, quindi, disgiunti i grafici generati riportati in figura 7.3 e 7.4 da 7.5. L'andamento in figura 7.3 mostra una crescita esponenziale nelle primissime ore di immersione raggiungendo un plateau di almeno 20 ore. Nel bagno d'acqua, questo andamento è più chiaro e il raggiungimento del plateau più rapido, a causa della maggiore velocità di permeazione dell'acqua attraverso il film in polipropilene. L'AdBlue essendo una soluzione al 32,5% di urea avrà una minore *driving force* nel processo di permeazione dell'acqua, avendo circa il 67% di acqua all'interno. Successivamente si può osservare dai due grafici, sempre in figura 7.3, un andamento di crescita lineare dopo 60 ore di immersione, che non sembra giungere ad un punto di equilibrio. Inoltre i provini immersi in AdBlue risultano maggiormente soggetti all'incremento di massa causato dalla permeazione. Per poter dare una spiegazione a questo fenomeno è necessario fare riferimento al grafico in figura 7.4, dove l'andamento di crescita della massa dei provini risulta essere normalizzato al volume degli stessi. Osservando quest'ultimo grafico, si nota, come il bagno d'acqua generi dei valori in g/cm^3 superiori a quelli generati dall'AdBlue; inoltre, entrambi i grafici dopo le 60 ore hanno un andamento lineare con una pendenza inferiore ai precedenti in figura 7.3, mentre tra 0 e 60 ore l'andamento coincide. Questo implica che i provini immersi a 80°C in acqua e AdBlue subiscono un incremento di volume durante il processo di permeazione che risulta essere più marcato per quelli immersi in AdBlue, avendo un incremento in g/cm^3 inferiore rispetto a quello dell'acqua. Da queste osservazioni si può concludere che nelle prime 50 ore il processo raggiunge un punto di equilibrio che può essere

identificato con il plateau, prima descritto, successivamente a causa dell'aumento di volume dei provini si supera il plateau e la massa continua a crescere, insieme alle dimensioni del provini. Il bagno di AdBlue causa un aumento di volume maggiore, e di conseguenza di massa, poiché l'ammoniaca che permea nelle prime 40 ore non condensa, innalzando la pressione del sacchetto, che essendo in polipropilene, polimero con capacità di resistenza a sforzi a trazione limitata (rispetto al PET o al HDPE), soprattutto a 80°C, tende a gonfiarsi creando nuovo volume disponibile per la permeazione di sostanze presenti nel bagno. Inoltre è importante ricordare che, l'urea presente nell'AdBlue a 80°C tende a degradarsi secondo la formula mostrata in figura 4.4 cui segue la reazione 4.2, ad ammoniaca e anidride carbonica, incrementando ulteriormente il fenomeno della permeazione.

Il processo di permeazione nei provini immersi nel bagno d'acqua, invece, genera un aumento di pressione limitato poiché l'acqua che permea condensa alla pressione di saturazione che, a 80°C, risulta pari a 0.47 bar, questa sovrappressione, sfruttando la poca resistenza offerta dal polipropilene, è comunque in grado di aumentare il volume interno.

Passando al bagno a 25°C, si nota subito che rispetto al precedente, manca il grafico normalizzato sul volume che esprime i valori di permeazione in g/cm^3 . Questa scelta è stata fatta poiché non si sono riscontrate modifiche apprezzabili del volume interno dei provini, immersi sia in acqua che in AdBlue. Inoltre le quantità di sostanze permeate sono notevolmente inferiori rispetto al bagno ad 80°C, circa un ordine di grandezza, in accordo con i valori ottenuti del modello teorico. Perciò è stato necessario separare l'analisi.

In questo caso si raggiunge il plateau in un tempo che risulta difficile essere distinto da quello ottenuto a 80°C, poiché la somma degli errori sistematici degli strumenti e di quelli casuali, causa imprecisioni che non permettono di poter apprezzare la diversa velocità di permeazione nelle prime ore di immersione. Ciò che però risulta più interessante per l'analisi è il mantenimento del plateau durante le due settimane di immersione sia in AdBlue che in acqua. Mostrando che il volume è strettamente legato alla permeazione che sembra aver raggiunto un valore di equilibrio, dopo meno di 10 ore di immersione, il quale non sembra cambiare nelle successive ore di immersione. Dall'ultima misura in AdBlue, si può dedurre che ci sia un aumento della massa permeata causato dall'ammoniaca che inizia il processo di permeazione che ha un tempo di equilibrio di oltre 500h. Questa rimane, però, una congettura che non può essere dimostrata dai dati presentati poiché l'aumento di massa può essere causato da un errore casuale e non dalla permeazione dell'ammoniaca che, inoltre, risulta essere sciolta nella soluzione di AdBlue, in una percentuale molto inferiore a quella che troviamo a 80°C dove è presente la reazione di degradazione mostrata in figura 4.4 cui segue la reazione 4.2.

7.1.2.3 Analisi qualitativa dei provini

I risultati presentati finora sono stati piuttosto coerenti con il modello proposto, quindi la parte quantitativa risulta coerente con ciò che si era predetto. Quello che non si era previsto era di trovare del sale all'interno dei provini immersi in AdBlue a 80°C. Infatti dopo una settimana di immersione si è incominciato a vedere la presenza di una sostanza bianca sull'anello metallico inserito nel provino per aumentare il volume del contenitore, come si può vedere nella figura 7.6. Successivamente questa risultava evidente su tutto il provino dopo due settimane immersione, come si può vedere nelle figura 7.7.



Figure 7.6. Provini dopo una settimana di immersione in AdBlue



Figure 7.7. Provino dopo due settimane di immersione in AdBlue

In un primo momento si è pensato che fosse urea che fosse riuscita a penetrare il film di polipropilene. Perciò si è pensato di analizzare il sale tramite un'analisi NMR la stessa

utilizzata per determinare la degradazione dell'AdBlue, per confermare la presenza di urea nei provini. L'analisi è stata condotta dall'università di Trento e ha definito trascurabile la presenza di urea all'interno dei sacchetti. Perciò si è cercato di analizzare il sale trovato con un'altra tecnica che potesse identificare la sua composizione e si è fatto ricorso alla DSC, così da poter identificare la composizione del sale dai picchi di fusione forniti dall'analisi. In figura 7.8 è possibile osservare i punti di fusione identificati dalla DSC.

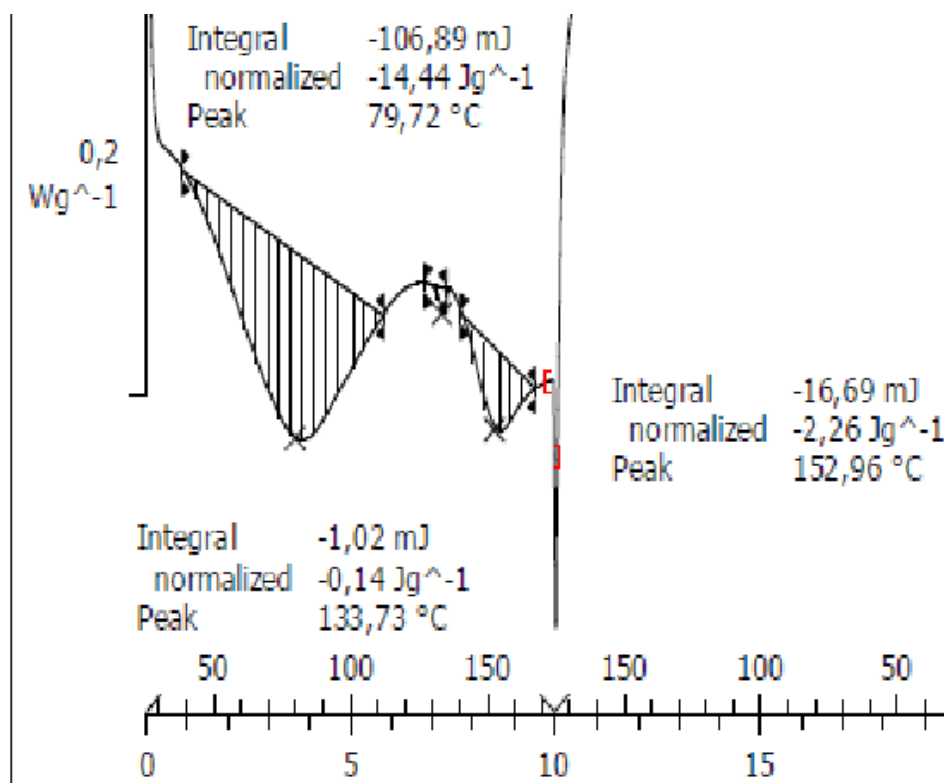


Figura 7.8. Immagine del grafico generato dal sale analizzato con la DSC

L'analisi dei picchi mostra tre picchi a tre diverse temperature:

1. Il primo picco a 79,7°C è associabile al carbonato d'ammonio e al bicarbonato d'ammonio, che hanno i punti di fusione rispettivamente a 57°C e a 41,9°C, poiché superato il punto di fusione, tendono a degradarsi in ammoniaca e anidride carbonica giustificando la presenza del picco a circa 80°C, essendo inoltre il calore necessario alla degradazione superiore a quello di fusione;
2. Il secondo picco si trova ad una temperatura di 133°C e perciò associabile all'urea che fonde proprio a quella temperatura, la sua dimensione, però, conferma la presenza trascurabile di questo composto come aveva mostrato l'analisi NMR;
3. Il terzo picco, infine, è associabile al carbammato che ha una temperatura di fusione di 152°C, ancora una volta la stessa identificata dalla DSC, essendo questo sale molto più stabile dei precedenti non risulta degradarsi.

L'analisi qualitativa mostra, perciò, la presenza di sali d'ammonio che non sono presenti nella soluzione di AdBlue al momento della preparazione e dello stoccaggio, bensì possono essere generati dalla degradazione dell'urea alle alte temperature, oppure all'interno del contenitore dove la permeazione di acqua, ammoniaca e anidride carbonica, genera un equilibrio ternario con formazione dei vari sali. L'indagine sulla provenienza di questi sali non è stata condotta in questo lavoro. Però se si considera l'ingombro sterico generato dalle molecole di carbonato, bicarbonato e carbammato d'ammonio, e quello generato dall'urea si può concludere che il passaggio attraverso la membrana polimerica dovrebbe essere ostacolato tanto a quest'ultima quanto ai precedenti sali. A favore di questa teoria è presente anche un'osservazione fatta durante la conduzione degli esperimenti: i provini più ricchi di sale all'interno erano quelli che a causa dell'aumento di volume salivano in superficie, andando a contatto con l'atmosfera gassosa, ricca di anidride carbonica e ammoniaca prodotte dalla degradazione dell'urea, che si creava nella parte non riempita di liquido nel contenitore dell'AdBlue a 80°C.

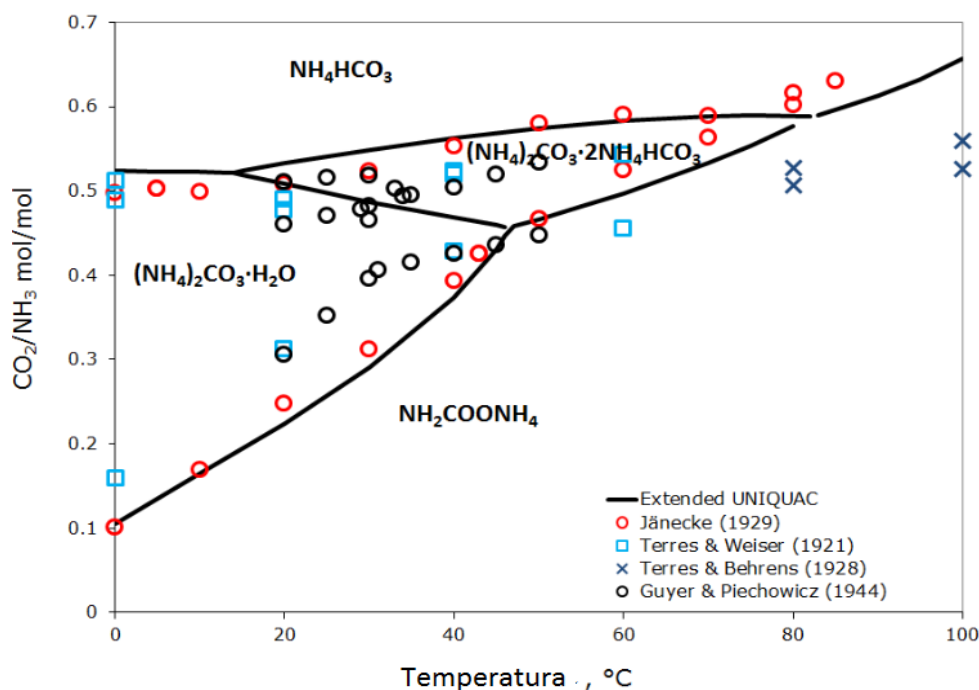


Figura 7.9. Diagramma di equilibrio di carbonato, bicarbonato e carbammato d'ammonio in funzione di temperatura e rapporto molare CO_2/NH_3

Quindi, sapendo che l'ammoniaca e l'anidride carbonica hanno una notevole propensione alla permeazione attraverso film di PP, rispetto ai sali, e tendono a reagire secondo l'equilibrio mostrato in figura 7.9, per dare i sali trovati all'interno del sacchetto, mentre il passaggio dai sali a urea risulta sfavorito, si potrebbe concludere che i sali trovati all'interno siano prodotti dai fenomeni precedentemente descritti. Poiché se ci fosse una permeazione dei sali la quantità presente all'interno non dovrebbe dipendere dalla posizione dei provini all'interno del bagno. Ciò che può essere concluso con una certa sicurezza, è la notevole limitazione alla

penetrazione dell'urea attraverso il film in polipropilene, la quale risulta presene in quantità trascurabile, sebbene la soluzione sia concentrata al 32,5%.

7.2 Test di corrosione dell'alluminio

L'obiettivo di questi test è stimare la durata del riscaldatore, sapendo quali sostanze permeano la membrana e che la massima differenza di potenziale, applicata alla resistenza in alluminio, non supera i 12V, e determinare il potenziale di corrosione, cioè il potenziale al quale la corrosione aumenta notevolmente la sua velocità; esso è di solito individuato da una modifica della pendenza della curva in un grafico Ampere vs. Volt. Per adempire a questo scopo, si è creato un sistema ad hoc che riproducesse (come per le prove di permeazione) le condizioni del riscaldatore, quindi si è cercato di controllare le due variabili che maggiormente influenzano il processo di corrosione: il pH della soluzione a contatto con il metallo e la temperatura del sistema. In figura 7.10 è mostrata la configurazione del sistema di misura.

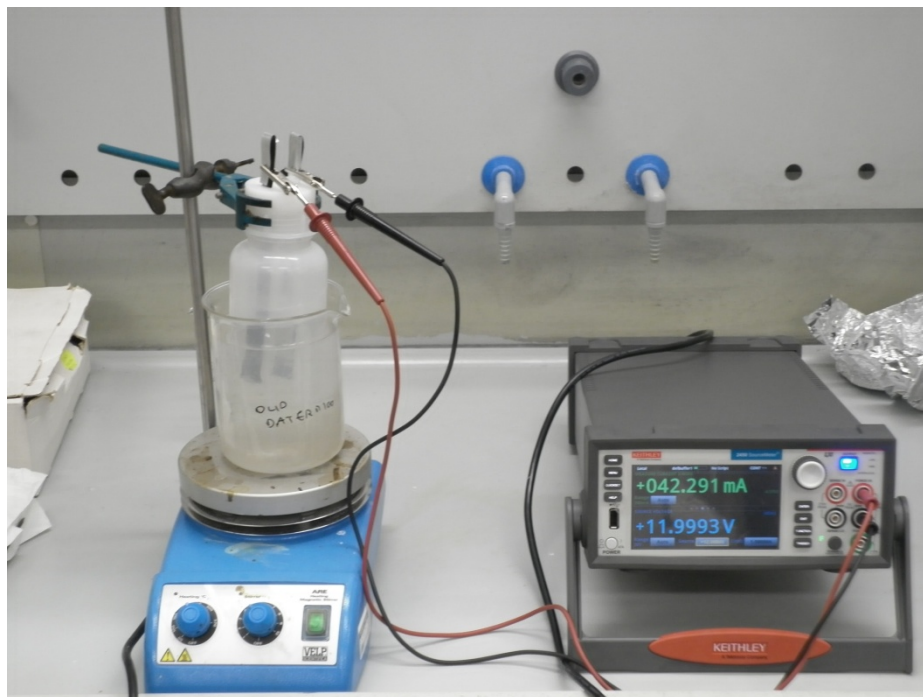


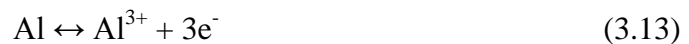
Figura 7.10. Foto del sistema di misura per le prove di corrosione

Sono stati preparati sei diversi bagni in cui immergere l'accoppiato alluminio-polipropilene da cui si ricava la resistenza, ognuno con una diversa composizione:

1. AdBlue;
2. Carbonato d'ammonio, soluzione satura;
3. Bicarbonato d'ammonio, soluzione satura;

4. Carbammato d'ammonio, soluzione satura;
5. Carbonato d'ammonio 150ml, soluzione satura e carbonato d'ammonio 150ml, soluzione satura;
6. Carbonato d'ammonio 100ml soluzione satura, carbonato d'ammonio 100ml soluzione satura e bicarbonato d'ammonio 100ml soluzione satura;

L'esperimento è stato condotto creando un circuito, dove, applicando un potenziale a scala lineare che aveva come massimo 12V, si misurasse la corrente che scorreva. Il valore delle corrente misurato dallo strumento corrisponde al valore delle corrosione poiché al catodo, polo positivo, la reazione di scarica è la 3.13:



Di conseguenza, sapendo che una mole di alluminio che si corrode segue la reazione 3.13, genererà $3 \cdot 6.022 \cdot 10^{23}$ elettroni per ogni mole, che equivalgono a 279519 Coulomb. E, passando da moli a grammi, ottengo che per consumare 1g di alluminio sono necessari 22270 Coulomb. La lamina di alluminio accoppiata al polipropilene è spessa $12\mu\text{m}$, perciò sapendo che un centimetro quadro alluminio ha un volume di $12 \cdot 10^{-10} \text{m}^3$ e che la densità dell'alluminio metallico è pari a 2700kg/m^3 , ottengo una massa per unità di superficie nell'accoppiato che costituisce la resistenza, pari a 3.24mg/cm^2 . Sfruttando questi calcoli è possibile stimare la vita del riscaldatore avendo misurato la corrente per unità di superficie generata dal processo di corrosione. Perciò nei prossimi paragrafi verranno analizzati i valori di corrente di corrosione misurati nei vari bagni di immersione, descritti precedentemente.

7.2.1 AdBlue

Il bagno di AdBlue è stato testato per conoscere l'effetto di un eventuale foro nel film protettivo. Per questa sostanza si è deciso di operare il test alla massima temperatura raggiungibile dal riscaldatore, cioè 70°C , mettendo l'alluminio nelle peggiori condizioni di utilizzo. Il pH misurato in queste condizioni risulta pari a 9,5.

Nel grafico in figura 7.11 è mostrato l'andamento della corrente in funzione del potenziale. Dalla figura 7.11 si può dedurre che il potenziale di corrosione può essere identificato a 9V, dove la pendenza della curva cambia profondamente. A quel valore di potenziale la corrente di corrosione risulta di poco superiore a $100\mu\text{A/cm}^2$.

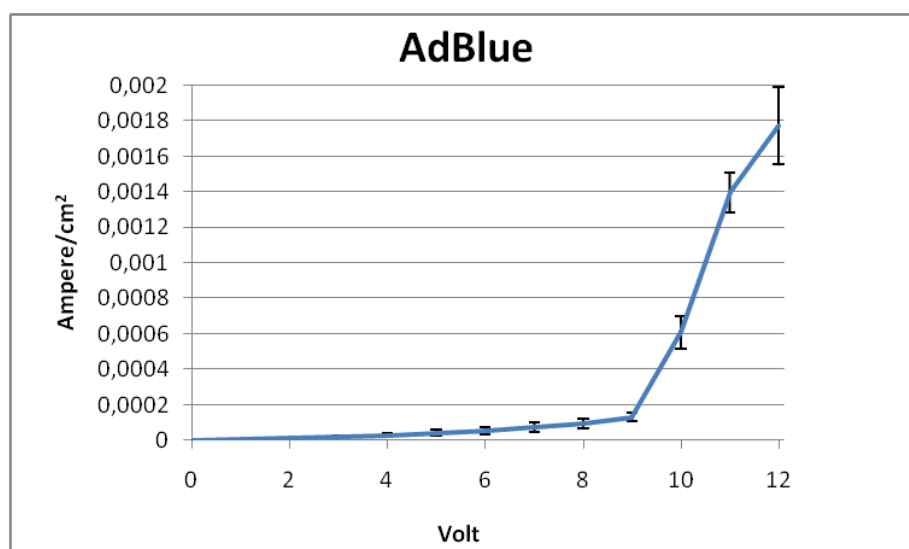


Figura 7.11. Grafico della densità superficiale di corrente in funzione del potenziale applicato per l'alluminio immerso in AdBlue

Tabella 7.5. Valori medi raccolti durante il test di corrosione con AdBlue

| Volt | Ampere/cm ² |
|------|------------------------|
| 0 | 1,97E-07 |
| 1 | 3,71E-06 |
| 2 | 9,47E-06 |
| 3 | 1,72E-05 |
| 4 | 2,72E-05 |
| 5 | 4,04E-05 |
| 6 | 5,55E-05 |
| 7 | 7,16E-05 |
| 7 | 9,21E-05 |
| 9 | 1,27E-04 |
| 10 | 6,07E-04 |
| 11 | 1,40E-03 |
| 12 | 1,77E-03 |

Sapendo che la massa per unità di superficie dell'alluminio è pari a $3,24\text{mg/cm}^2$ e sapendo che 1g di alluminio genera una carica di 22270 Coulomb, si deduce che per consumare un centimetro quadro di alluminio sono necessari 72,15 Coulomb, quindi avendo $100\mu\text{A/cm}^2$ di corrente il tempo di vita del riscaldatore sarà di 200 ore. Considerando ora il potenziale a 1 volt che risulta di circa $3\mu\text{A/cm}^2$ la durata del riscaldatore sarà di 277.33 giorni. Se, invece, si considera la corrente senza il potenziale applicato si arriva a circa $0,2\mu\text{A/cm}^2$ che consumano l'alluminio in 4175 giorni cioè circa 11,5 anni. Questi dati possono farci concludere che un foro nel film polimerico di protezione pregiudicherebbe la vita del riscaldatore che risulterebbe durevole solo nel caso in cui il potenziale applicato sia nullo e cioè a riscaldatore spento.

7.2.2 Carbonato d'ammonio

Per determinare l'effetto del carbonato d'ammonio sulla corrosione dell'alluminio, si è sciolta una quantità di questo sale tale da saturare la soluzione. La soluzione così ottenuta si è scaldata fino alla temperatura di 60°C. A temperature superiori il sale tende a degradarsi molto velocemente perciò non si sono potuti raggiungere gli 70°C, temperatura massima di esercizio del riscaldatore. Si noti, inoltre, che un'ebollizione prolungata tende ad alterare le proprietà della soluzione, essendo i gas liberati costituiti da ammoniaca e anidride carbonica. Il pH della soluzione misurato a 60°C è pari a 8,8.

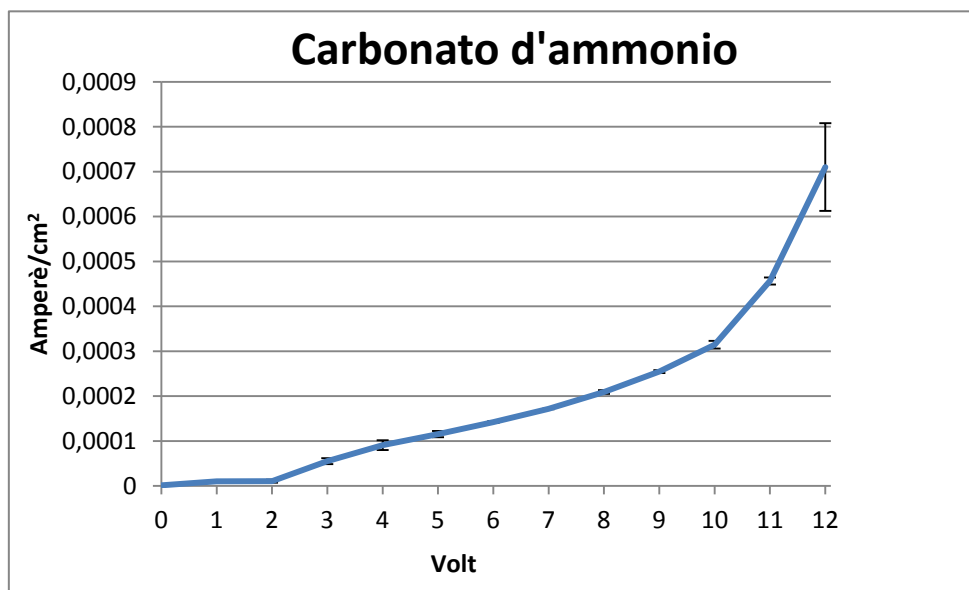


Figura 7.12. Grafico della densità superficiale di corrente in funzione del potenziale applicato per alluminio immerso in soluzione satura di carbonato d'ammonio

Osservando il grafico in figura 7.12 si possono definire due diversi potenziale di corrosione, il primo che può essere identificato per una differenza di potenziale applicata di 2V, mentre il secondo per un potenziale di 10V. Sfruttando ora i dati forniti in tabella 7.6 si nota che la massima corrente di corrosione non supera $700\mu\text{A}/\text{cm}^2$, che però risultano sufficienti per compromettere il funzionamento in, sole, 25 ore. Spostandosi, invece a potenziali inferiori, compresi tra 1 e 2V si ottiene una durata pari a 73 giorni, infine a potenziale nullo il riscaldatore continuerà a funzionare per 2 anni. Perciò si conclude che la presenza di soluzione satura di carbonato d'ammonio a contatto con il riscaldatore pregiudichi la sua durata con una velocità più elevata di quella raggiunta per l'AdBlue. Comunque si deve sempre prestare attenzione alla quantità di sale disciolto. Non si può, però, non tener presente che la quantità di sale, per raggiungere la saturazione della soluzione, è notevole e, non si è studiato in questo lavoro di tesi, se, il solo fenomeno della permeazione, potrà raggiungere

una concentrazione di carbonato tale da saturare l'acqua condensata. Praticamente il test rappresenta le peggiori condizioni che si possono trovare.

Tabella 7.6. Valori di densità di corrente superficiale in funzione del voltaggio applicato per alluminio immerso in una soluzione satura di carbonato d'ammonio

| Volt | Amperè/cm ² |
|------|------------------------|
| 0 | 1,14E-06 |
| 1 | 1,02E-05 |
| 2 | 1,04E-05 |
| 3 | 5,52E-05 |
| 4 | 9,06E-05 |
| 5 | 1,15E-04 |
| 6 | 1,42E-04 |
| 7 | 1,72E-04 |
| 7 | 2,09E-04 |
| 9 | 2,55E-04 |
| 10 | 3,14E-04 |
| 11 | 4,56E-04 |
| 12 | 7,10E-04 |

7.2.3 Bicarbonato d'ammonio

Per determinare l'effetto del bicarbonato d'ammonio sulla corrosione dell'alluminio, si è sciolta una quantità di questo sale tale da saturare la soluzione. La soluzione così ottenuta si è scaldata fino alla temperatura di 55°C. A temperature superiori il sale tende a degradarsi molto velocemente, ancora più velocemente del carbonato d'ammonio essendo il bicarbonato d'ammonio un composto più instabile. Si noti che, anche in questo caso, un'ebollizione prolungata tende ad alterare le proprietà della soluzione, essendo i gas liberati costituiti da ammoniacca e anidride carbonica. Il pH della soluzione misurato a 55°C è pari a 8,6.

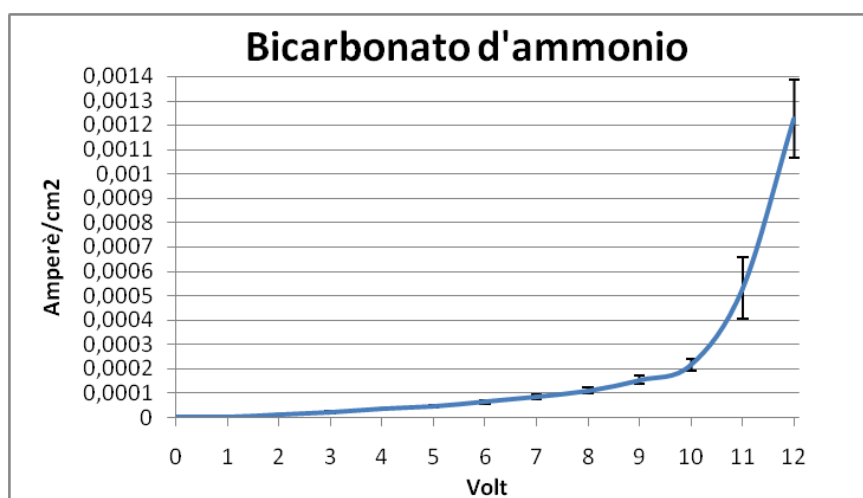


Figura 7.13. Grafico della densità superficiale di corrente in funzione del potenziale applicato per alluminio immerso in soluzione satura di bicarbonato d'ammonio

Osservando il grafico in figura 7.13 si può definire un potenziale di corrosione per una differenza di potenziale applicata di 10V. Meno evidente risulta, invece, il cambiamento di pendenza della curva per una differenza di potenziale applicata di 2V, molto simile a quello identificato per il carbonato d'ammonio ma che non è così chiaro come nella figura 7.12. Sfruttando ora i dati forniti in tabella 7.7 si nota che la massima densità di corrente superficiale è pari a circa $1,2\text{mA}/\text{cm}^2$, che compromette il funzionamento del riscaldatore in meno di 17 ore. Spostandosi, invece, a potenziali inferiori, si ottiene una durata pari a 201 giorni, infine a potenziale nullo il riscaldatore continuerà a funzionare per più di 3 anni. Perciò si conclude che la presenza di soluzione satura di bicarbonato d'ammonio a contatto con il riscaldatore pregiudichi la sua durata più lentamente del carbonato d'ammonio, ma ancora più velocemente dell'AdBlue. Comunque si deve sempre prestare attenzione alla quantità di sale disciolto. Non si può, però, non tener presente che la quantità di sale, per raggiungere la saturazione della soluzione, è notevole e, non si è studiato in questo lavoro di tesi, se il solo fenomeno della permeazione potrà raggiungere una concentrazione di bicarbonato tale da saturare l'acqua condensata. Praticamente il test rappresenta le peggiori condizioni che si possono trovare. Inoltre, a causa della sua instabilità a temperature superiori a 35°C , si potrebbe trovare ricombinato in altra forma, come, ad esempio, una miscela di gas.

Tabella 7.7. Valori di densità di corrente superficiale in funzione del voltaggio applicato per alluminio immerso in una soluzione satura di bicarbonato d'ammonio

| Volt | Ampere/cm ² |
|------|------------------------|
| 0 | 7,27E-07 |
| 1 | 4,15E-06 |
| 2 | 1,01E-05 |
| 3 | 2,09E-05 |
| 4 | 3,37E-05 |
| 5 | 4,67E-05 |
| 6 | 6,27E-05 |
| 7 | 7,46E-05 |
| 7 | 0,000113 |
| 9 | 0,000154 |
| 10 | 0,000216 |
| 11 | 0,000532 |
| 12 | 0,00122 |

7.2.4 Carbammato d'ammonio

Per determinare l'effetto del carbammato d'ammonio sulla corrosione dell'alluminio, si è sciolta una quantità di questo sale tale da saturare la soluzione. La soluzione così ottenuta si è scaldata fino alla temperatura di 70°C, essendo più stabile dei precedenti sali utilizzati. In via teorica il sale potrebbe raggiungere temperature più alte, però, a causa del sistema utilizzato per fornire calore alla soluzione dove erano presenti notevoli perdite e resistenze al passaggio di calore (piastra riscaldata, becher contenente olio diatermico e contenitore, in LDPE spesso 4mm) e alla parziale decomposizione del sale, la temperatura della soluzione si attestava intorno ai 70°C. Il pH della soluzione misurato a 70°C è pari a 9,3.

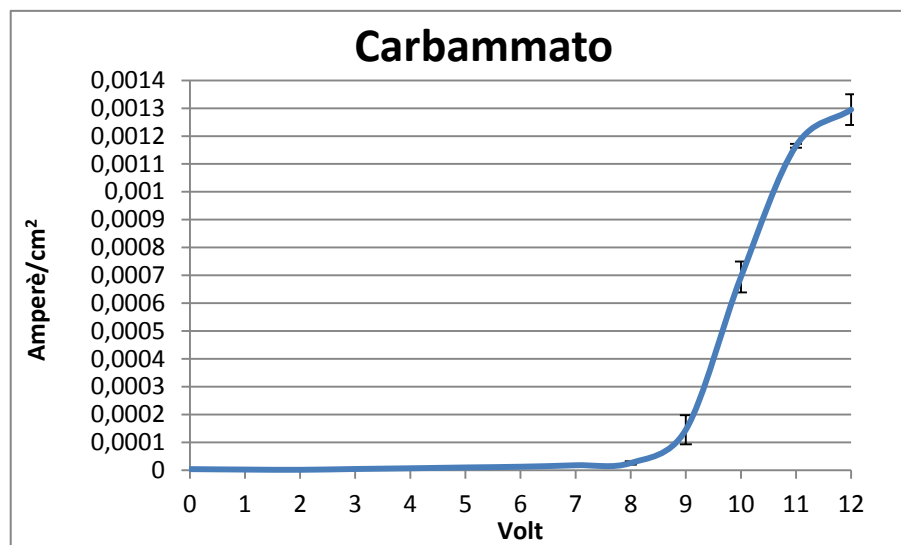


Figura 7.14. Grafico della densità superficiale di corrente in funzione del potenziale applicato per alluminio immerso in soluzione satura di carbammato d'ammonio

Osservando il grafico in figura 7.14 si può definire un potenziale di corrosione per una differenza di potenziale applicata compresa tra 7V e 9V. Sfruttando ora i dati forniti in tabella 7.8 si nota che la massima densità di corrente superficiale è pari a circa 1,3mA/cm², che compromette il funzionamento del riscaldatore in circa 15 ore. Spostandosi, invece a potenziali inferiori, compresi tra 6V e 7V, si ottiene una durata compresa tra 66 e 32 giorni, scendendo ancora con il potenziale si arriva a farlo durare circa tre mesi con un voltaggio di compreso tra 1V e 2V. Infine a potenziale nullo il riscaldatore continuerà a funzionare per meno di anno. Come per le precedenti soluzioni sature di sali d'ammonio un contatto tra il metallo e la soluzione produce un'interruzione nel funzionamento dopo un tempo troppo breve, anche per valori del potenziale applicato inferiori al potenziale di corrosione. Comunque si deve sempre prestare attenzione alla quantità di sale disciolto. Non si può, però, non tener presente che la quantità di sale, per raggiungere la saturazione della soluzione, è notevole e, non si è studiato in questo lavoro di tesi, se il solo fenomeno della permeazione potrà raggiungere una concentrazione di carbammato tale da saturare l'acqua condensata. Praticamente il test rappresenta le peggiori condizioni che si possono trovare.

Tabella 7.8. Valori di densità di corrente superficiale in funzione del voltaggio applicato per alluminio immerso in una soluzione satura di carbammato d'ammonio

| Volt | Ampere/cm ² |
|------|------------------------|
| 0 | 3,77E-06 |
| 1 | 2,30E-06 |
| 2 | 1,47E-06 |
| 3 | 4,35E-06 |
| 4 | 6,77E-06 |
| 5 | 9,74E-06 |
| 6 | 1,25E-05 |
| 7 | 1,77E-05 |
| 7 | 2,59E-05 |
| 9 | 1,45E-04 |
| 10 | 6,94E-04 |
| 11 | 1,17E-03 |
| 12 | 1,30E-03 |

7.2.5 Miscela di soluzioni sature di carbonato e carbammato d'ammonio in eguale quantità su base volumetrica

Per determinare l'effetto di una miscela di soluzioni sature di carbammato d'ammonio e carbonato d'ammonio in eguale quantità su base volumetrica, sulla corrosione dell'alluminio, si sono creati 100ml di soluzioni di carbonato e carbammato d'ammonio sature e miscelati nello stesso contenitore. La soluzione così ottenuta si è scaldata fino alla temperatura di 60°C, limite che proviene dalla presenza del carbonato d'ammonio che tende a degradarsi generando ammoniaca e anidride carbonica. Il pH della miscela così ottenuta è di 8,9.

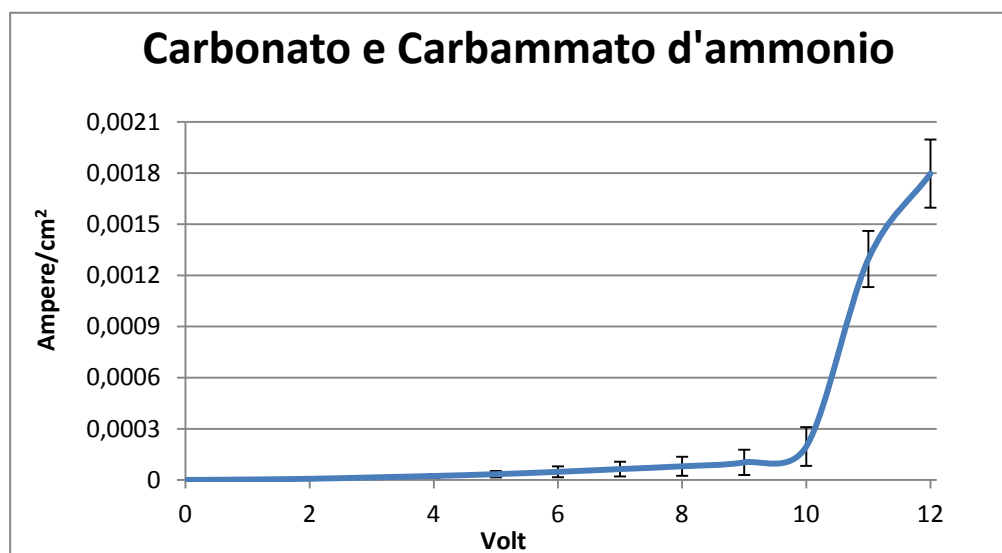


Figura 7.15. Grafico della densità superficiale di corrente in funzione del potenziale applicato per alluminio immerso in soluzione miscela satura di carbammato e carbonato d'ammonio

Osservando il grafico in figura 7.15 si può definire un potenziale di corrosione per una differenza di potenziale applicata di 10V. Sfruttando ora i dati forniti in tabella 7.5 si nota che la massima densità di corrente superficiale è pari a circa $1,7\text{mA}/\text{cm}^2$, che compromette il funzionamento del riscaldatore in circa 11 ore. Spostandosi, invece a potenziali inferiori, compresi tra 3V e 7V, si ottiene una durata compresa tra 55 e 10 giorni, scendendo ancora con il potenziale si arriva a farlo durare al massimo dieci mesi con un voltaggio di compreso tra 1V e 2V. Infine a potenziale nullo il riscaldatore continuerà a funzionare per 11 anni. Come per le precedenti soluzioni sature di sali d'ammonio un contatto tra il metallo e la soluzione produce un'interruzione nel funzionamento dopo un tempo relativamente breve, per l'utilizzo che ne verrà fatto, anche per valori del potenziale applicato inferiori al potenziale di corrosione. Risulta, invece, positivo il riscontro con assenza di corrente che passa attraverso la resistenza di alluminio. Comunque si deve sempre prestare attenzione quantità di sale disciolto nella soluzione Non si può, però, non tener presente che la quantità di sale, per raggiungere la saturazione della soluzione, è notevole e, non si è studiato in questo lavoro di tesi, se il solo fenomeno della permeazione potrà raggiungere una concentrazione di carbammato e carbonato d'ammonio tali da saturare l'acqua condensata.

Tabella 7.9. Valori di densità di corrente superficiale in funzione del voltaggio applicato per alluminio immerso in una miscela di soluzioni sature di carbammato e carbonato d'ammonio

| Volt | Ampere/cm ² |
|------|------------------------|
| 0 | 2,07E-07 |
| 1 | 2,77E-06 |
| 2 | 6,99E-06 |
| 3 | 1,50E-05 |
| 4 | 2,36E-05 |
| 5 | 3,40E-05 |
| 6 | 4,77E-05 |
| 7 | 6,39E-05 |
| 7 | 7,03E-05 |
| 9 | 1,03E-04 |
| 10 | 1,97E-04 |
| 11 | 1,30E-03 |
| 12 | 1,70E-03 |

7.2.6 Miscela di soluzioni sature di carbonato, bicarbonato e carbammato d'ammonio in eguale quantità su base volumetrica

Per determinare l'effetto di una miscela di soluzioni sature di carbammato d'ammonio, carbonato d'ammonio e bicarbonato d'ammonio in eguale quantità su base volumetrica, sulla corrosione dell'alluminio, si sono creati 100ml di soluzioni di carbonato, bicarbonato e

carbammato d'ammonio saturi e miscelati nello stesso contenitore. La soluzione così ottenuta si è scaldata fino alla temperatura di 60°C, limite che proviene dalla presenza di bicarbonato e carbonato d'ammonio che tendono a degradarsi generando ammoniaca e anidride carbonica. Il pH della miscela così ottenuta è di 8,7.

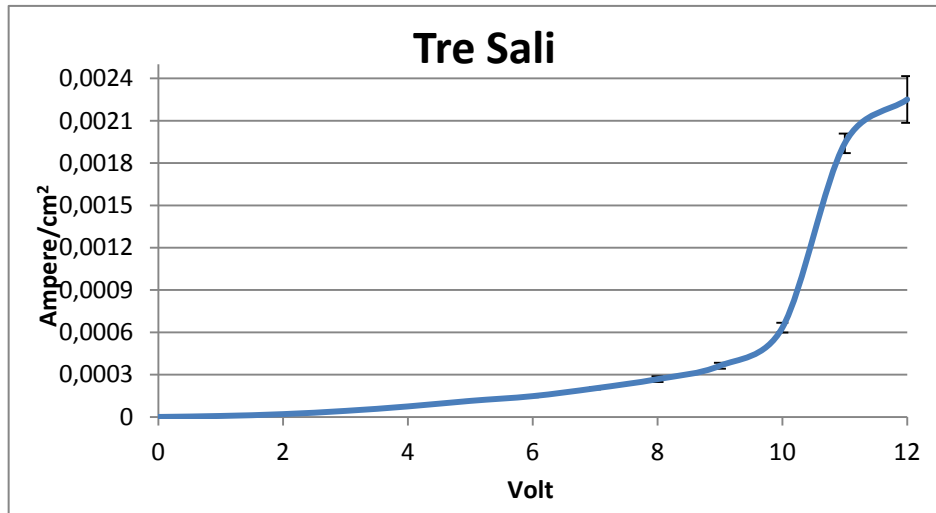


Figura 7.16. Grafico della densità superficiale di corrente in funzione del potenziale applicato per alluminio immerso in soluzione miscela satura di carbammato, carbonato e bicarbonato d'ammonio

Osservando il grafico in figura 7.16 si possono definire due diversi potenziali di corrosione, la prima modifica della pendenza si trova per un potenziale pari a 2V, successivamente la curva cambia il proprio andamento per un potenziale compreso tra 9V e 10V. Inoltre si potrebbe identificare anche un'altra modifica della pendenza per una differenza di potenziale di 11V, ma essendo 12V il massimo potenziale applicato alla resistenza in alluminio, non è utile ai fini di questo lavoro considerarlo. Sfruttando ora i dati forniti in tabella 7.10 si nota che la massima densità di corrente superficiale è pari a circa 2.23mA/cm², che compromette il funzionamento del riscaldatore in meno di 9 ore. Spostandosi, invece a potenziali inferiori, compresi tra 1V e 4V, si ottiene una durata compresa tra 90 e 11 giorni. Infine a potenziale nullo il riscaldatore continuerà a funzionare per 11 anni. Come per le precedenti soluzioni saturi di sali d'ammonio un contatto tra il metallo e la soluzione produce un'interruzione nel funzionamento dopo un tempo relativamente breve, per l'utilizzo che ne verrà fatto, anche per valori del potenziale applicato inferiori al potenziale di corrosione. Risulta, invece, positivo il riscontro con assenza di corrente che passa attraverso la resistenza di alluminio. Comunque si deve sempre prestare attenzione alla quantità di sale disciolto. Non si può, però, non tener presente che la quantità di sale, per raggiungere la saturazione della soluzione, è notevole e, non si è studiato in questo lavoro di tesi, se il solo fenomeno della permeazione potrà raggiungere una concentrazione di carbammato, carbonato e bicarbonato tale da saturare l'acqua condensata. Praticamente, il test rappresenta le peggiori condizioni che si possono trovare.

Tabella 7.10. Valori di densità di corrente superficiale in funzione del voltaggio applicato per alluminio immerso in una miscela di soluzioni sature di carbammato, carbonato e bicarbonato d'ammonio

| Volt | Ampere/cm ² |
|------|------------------------|
| 0 | 2,07E-07 |
| 1 | 9,21E-06 |
| 2 | 2,26E-05 |
| 3 | 4,45E-05 |
| 4 | 7,34E-05 |
| 5 | 1,06E-04 |
| 6 | 1,43E-04 |
| 7 | 1,96E-04 |
| 7 | 2,92E-04 |
| 9 | 3,72E-04 |
| 10 | 6,15E-04 |
| 11 | 1,97E-03 |
| 12 | 2,23E-03 |

Conclusioni

Questo lavoro di tesi è costituito da un'analisi sperimentale del fenomeno della permeazione di AdBlue attraverso film sottili in polipropilene e degli effetti che provoca su un riscaldatore tristrato polipropilene-alluminio-polipropilene. I polimeri, specie se di basso spessore, non sono completamente impermeabili, e generano un flusso di materia, quindi, l'obiettivo è stato quello di quantificare e qualificare i composti che attraversano il film barriera di polipropilene, posto a protezione del riscaldatore dall'ambiente aggressivo generato dall'AdBlue in cui sarà immerso per l'intera durata della sua vita. E Successivamente si è valutata la capacità del riscaldatore a mantenere intatte le sue funzionalità, dopo che il fenomeno della permeazione aveva creato un contatto diretto tra alluminio e specie penetranti.

Lo studio è iniziato dalla valutazione di una possibile degradazione del film polimerico causato dalla lunga immersione in un liquido alcalino, raggiungendo picchi di temperatura, in fase di accensione del riscaldatore, di 80°C. Perciò è stato necessario definire le proprietà meccaniche, elettriche e di barriera del film dopo una prolungata immersione nell'AdBlue, per accelerare il processo si è mantenuta costante una temperatura di 80°C. I provini per le prove meccaniche di trazione, al dinamometro, ed elettriche di resistività, all'elettrometro, sono stati prelevati settimanalmente per un totale di quattro prelievi. Per definire le proprietà di barriera si è, invece, sfruttata un'analisi DSC che misurasse la cristallinità, con un singolo prelievo dopo quattro settimane. Nel complesso i test hanno dato un esito positivo poiché il polimero non mostra alcun decadimento delle proprietà, sopra citate, nel tempo: lo sforzo a snervamento, la resistività e la cristallinità rimangono pressoché costanti durante l'intero periodo di immersione a 80°C in AdBlue. I test confermano, perciò, la bontà della scelta del polimero per l'utilizzo richiesto.

In seguito, ricreando le condizioni presenti nel riscaldatore, i test si sono spostati sullo studio della permeazione di AdBlue. Il riscaldatore è un sistema chiuso, che scambia materia con l'esterno solo attraverso la membrana in polipropilene, quindi è stato necessario creare degli appositi provini che, completamente sigillati, potessero generare al loro interno l'ambiente a contatto diretto con la resistenza in alluminio. Si è, inizialmente, valutato l'incremento della massa dei provini immersi in AdBlue e acqua a 25°C e a 80°C, mostrando come il sistema, per entrambe le temperature, tende al raggiungimento di un punto di equilibrio che, però, nei provini immersi a 80°C viene superato a

causa dell'incremento di volume, provocato dalla permeazione delle specie contenute nel liquido di immersione.

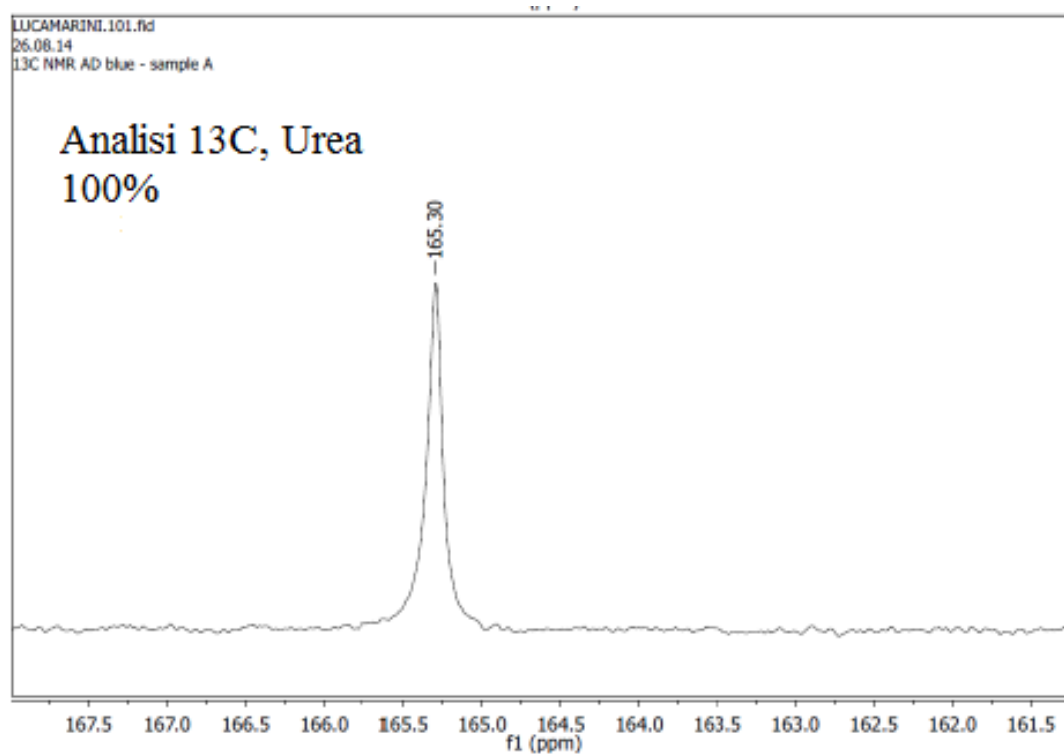
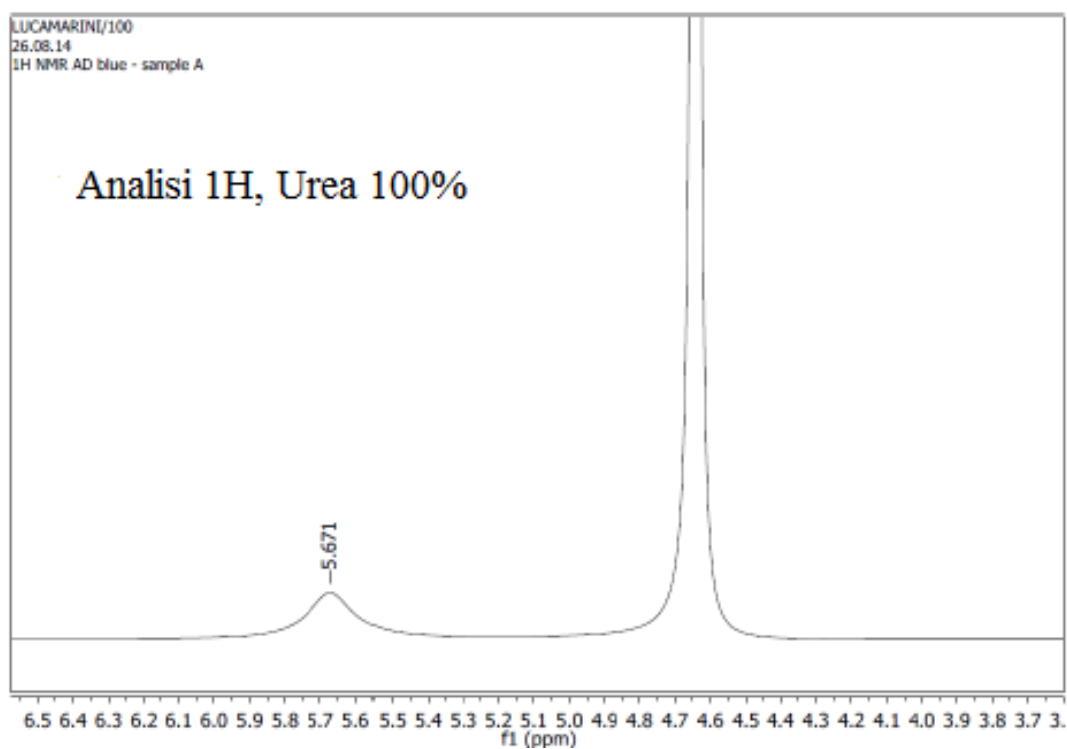
Il contenuto dei provini è stato vagliato con la tecnica della NMR, per escludere che ci potesse essere dell'urea permeata all'interno. Esclusa questa eventualità, si è analizzato il contenuto, costituito da un sale di colore bianco, sfruttando l'analisi DSC da cui si possono ricavare i punti di fusione delle sostanze che compongono il provino da analizzare. Grazie a questa tecnica sono stati individuati tre sali diversi, carbonato, bicarbonato e carbammato d'ammonio, come componenti principali del provino analizzato, e tracce di urea che confermano il risultato della precedente analisi. Infine, noti i composti che si formano all'interno del riscaldatore durante il suo periodo di vita, si sono condotte delle prove di corrosione per definire la durata del sistema riscaldante. Misurando la corrente trasferita da due elettrodi di alluminio sottoposti ad una scala di potenziale con un massimo di 12V, si è potuto calcolare il tempo necessario al consumo completo del metallo posto a diretto contatto con la soluzione alcalina preparata sciogliendo i sali, precedentemente identificati, alla concentrazione di saturazione.

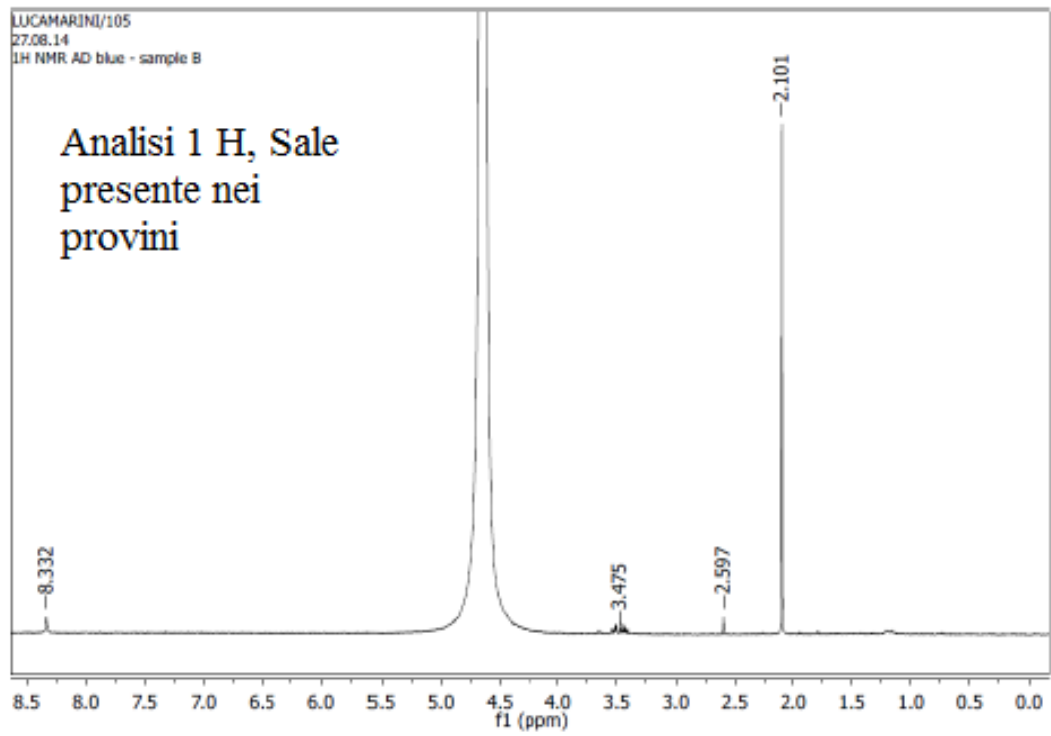
A questo punto, raccolti tutti i dati, è stato possibile definire la capacità del film polimerico, di proteggere il riscaldatore dall'ambiente aggressivo generato dall'AdBlue. Come è stato mostrato precedentemente, il film non è in grado di bloccare il passaggio di alcune specie che risultano aggressive per l'alluminio e quindi pregiudicano la sua durata nel tempo, però, essendo la quantità direttamente proporzionale al volume disponibile all'interno del film sigillato, la permeazione può essere controllata, limitando al massimo le bolle d'aria e facendo aderire al meglio i film. Questa operazione, di solito, equivale alla laminazione dei suoi strati che proteggono la resistenza. Così facendo si eviterebbe anche la possibilità di avere un contatto elettrico tra due parti della resistenza a diverso potenziale applicato. Perciò, da quanto visto finora dai test condotti, l'utilizzo della tecnica della laminazione risulta necessaria. Nel caso in cui, questa fosse particolarmente difficile da attuare, si deve almeno evitare il contatto elettrico tra due parti della resistenza che hanno una differenza di potenziale superiore a 2V, progettando *ad hoc*, la forma del riscaldatore. In questo caso, risulterebbe comunque indispensabile, un test specifico che verifichi la durata del sistema.

Possibili sviluppi futuri, potrebbero essere quelli di sfruttare tecniche più precise per la misura della permeazione, come FTIR, in modo da conoscere la portata esatta di specie che permeano il film. A questo proposito è stato creato un permeabilmetro per AdBlue che è stato affidato all'università di Trento ma sfortunatamente, non ha ancora fornito risultati utilizzabili. Un altro sviluppo possibile potrebbe riguardare l'utilizzo di altri film con una capacità di barriera notevolmente maggiore di quella mostrata dal polipropilene, ad esempio gli accoppiati polimero-alluminio che si usano per il packaging alimentare (patatine, biscotti,...) potrebbero rappresentare un'alternativa sicuramente economicamente meno conveniente, ma notevolmente migliore dal punto di vista della permeazione, avendo una lamina metallica a bloccare le specie penetranti.

Appendice

Risultati del test NMR





Riferimenti bibliografici

- BASF Aktiengesellschaft; Technical Leaflet: AdBlue®; 2010
- Buff H., *Liebigs Ann. Chem.*, vol. 102, 1857, p. 265-284
- Crank J., *The mathematics of Diffusion*, 1975, Oxford University Press, Washington
- Dix E.H., Anderson W.A., Shumaker M.B., *Development of wrought Aluminium-Magnesium alloy*, Alcoa, technical paper No 14, 1958
- Ferrarese E. (2013).,Miglioramento delle proprietà barriera di polimeri per applicazioni nel packaging alimentare. *Tesi di Laurea in Ingegneria dei Materiali, Università di Padova*
- Frasch J., Problèmes actuels d'inhibition, Corrosion et Anticorrosion, vol. 14, 1966, p.204-209
- Gulbransen E.A., Wysong W.S.,Thin oxide film on aluminum, *Journal of Physical and Colloid Chemistry*, vol.51, 1947, p.1087-1103.
- Hart R.K., The formation of films on aluminium immersed in water, *Transaction of the Faraday Society*, vol. 53, 1956, p. 1020-1027
- Ketcham S.J., Shaffer I.S., *Exfoliation testing of aluminum alloys*, ASTM, STP, vol. 516, 1972, p. 38-65
- Koros W.J. e Hellums M.W., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 1990, Wiley, New York
- Koros W.J. and Paul D.R., 1978, *J. Polym.Sci.*, v.16; Toi K. et al., 1982, *J.Appl.Polym.Sci.*, v.27; Koros W.J. et al., 1981, *J. Appl.Polym.Sci.*, v.26
- McKee A.B., Brown R.H., Resistance of aluminium to corrosion in solutions containing various anions and cations, *Corrosion*, vol. 3, 1947, p. 595-612
- Michaels A.S. e Bixler H.J., 1961, *J.Polym.Sci.*, v.41
- Michaels A.S. e Bixler H.J., 1961, *J.Polym.Sci.*, v.50, n.393, n. 413
- Nisancioglu K., Tuvik R., *Corrosion of Strip-cast aluminium alloys*, *Aluminium*, vol. 64, 1988, p. 407-410
- Nyström B. and Roots J., 1990, *J.Polym.Sci.*, v.28
- Oakes B.D., *Historical review inhibitors mechanisms*, *NACE Corrosion*, 1981, paper No.248
- Rossini S. (2014), Acido polilattico (PLA): miglioramento delle proprietà barriera e sviluppo di composti ecosostenibili, *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali, Università di Padova*
- Singh, A., W. J. Koros (1998). Permeation Processes in Barriers and Membranes: Differences and Similarities. *Polymers, Laminations & Coatings Conference*, San Francisco, CA (U.S.A.)

- Stennett V.T., *Diffusione in Polymers*, 1968, Academic Press, Orlando; Weinkauff D.H. and Paul D.R., *Barrier Polymers and Barrier structures*, 1983, American Chemical Society, Washington
- Twardowsky R., (2014), Permeation study in a thin film heater, *Bachelor thesis for the degree of Bachelor Engineering in Mechanical Engineering specialization in Plastics Technology*
- Vargel C., *Aluminium corrosion*, 2004, Elsevier
- Weinkauff, D. H., D. R. Paul (1990). Effects of Structural Order on Barrier Properties in *Barrier Polymers and Structures*, edited by W. J. Koros (American Chemical Society, Washington, DC), **423**, 60
- Wolf R. Vieth, *Diffusion In and Through Polymers: principles and application*, 1991 Oxford University press
- VOLKSWAGEN AG; Die 2,5l-TDI-EURO-V-Motoren mit SCR-System im Crafter: Service training; Wolfsburg, 2009

Siti web

- <http://www.wikipedia.de/> (ultimo accesso: 10/11/2014)
- <http://www.wikipedia.en/> (ultimo accesso: 12/11/2014)
- <http://www.wikipedia.it/> (ultimo accesso: 17/11/2014)

Ringraziamenti

Ringrazio il prof. Michele Modesti per avermi seguito durante questo lungo periodo, aiutandomi quando ero in difficoltà, e cercando di estrarre sempre il meglio dal lavoro svolto.

Ringrazio i miei genitori, Tiziana e Claudio, per avermi fornito l'opportunità di studiare una così interessante materia, qual è l'ingegneria chimica, aiutandomi nelle difficoltà, incontrate durante tutto il percorso scolastico, a partire dalle prime verifiche delle scuole elementari fino agli ultimi esami della laurea magistrale.

Ringrazio l'ing. Denis Hrelja per la sua completa disponibilità, aiutandomi nella progettazione degli esperimenti e l'analisi dei dati, durante il mio periodo di permanenza nei laboratori del dipartimento di ingegneria industriale, risolvendo svariati problemi di natura pratica e concettuale.

Ringrazio l'ing. Roland Twardowsky per le proficue discussioni, svolte durante il periodo di tirocinio presso l'azienda Röchling Automotive Italia di Laives (Bz), grazie alle quali siamo riusciti a comprendere più profondamente i fenomeni osservati, durante le prove sperimentali. Ma anche per il grande rapporto di amicizia, nato in quel periodo, che spero durerà a lungo.

Ringrazio i miei compagni di università con cui ho passato cinque anni faticosi ma molto gratificanti, per il supporto e l'aiuto che mi hanno dato quando ero in difficoltà. Un ringraziamento particolare va a Francesco, Ascanio e Luca, ormai non più compagni di scuola, ma grandi amici, con cui ho condiviso vari pomeriggi di studio, oltre a numerose serate di svago, scambiandoci numerose idee e crescendo insieme.

Ringrazio i miei amici, Atreiu, Pietro, Beatrice, Fabio, Riccardo e CarloMaria per avermi dato una prospettiva nuova per osservare qualsiasi cosa ci può capitare. Oltre ad avermi accompagnato durante l'intero percorso universitario animando, serate, vacanze e allenamenti.

Ringrazio tutta la società dell'atletica Villorba per avermi dato la possibilità di allenarmi in ogni momento libero della mia giornata, così che lo studio, non venisse, quasi mai, influenzato. E inoltre di avermi dato la possibilità di allenare dei ragazzi, che mi hanno dato tante soddisfazioni e mi hanno fatto crescere dal punto di vista umano.

Ringrazio il nonno Remo, che ha contribuito a modo suo nell'aiutarmi a raggiungere questo traguardo.

Ringrazio il sig. Romeo Rabachin, per le lunghe e interessanti chiacchierate che abbiamo fatto, durante le pause, in laboratorio.

Ringrazio tutti gli amici italiani e stranieri incontrati durante sette incredibili giorni di crociera, in particolare Deborah, Francesca, Giuseppe, Danilo ed Eleonora, che, oltre ad avermi fatto divertire, mi porteranno il giorno della proclamazione più felice e spensierato che mai.

Infine ringrazio la Röchling Automotive Italia per avermi fornito l'opportunità di poter collaborare con un'azienda leader nel settore *Plastics Automotive*.