

CONTENITORI PER ALIMENTI MIGRAZIONE E MATERIALI





U1

Materiali destinati al contatto con gli alimenti: definizioni ed inquadramento normativo. Idoneità funzionale ed idoneità alimentare, conformità di composizione e rispetto limiti di migrazione.

U2

Migrazione globale e specifica: definizioni e limiti. Meccanismi di migrazione. Determinazione della migrazione: liquidi simulanti e condizioni test. Modalità di calcolo simulanti A-C e simulante D. Idoneità sensoriale.

U3

Imballaggi funzionali: definizione e normativa di riferimento. Intelligent packaging e Active packaging: esempi.

U4

Materiali destinati al contatto con gli alimenti: acciaio, banda cromata e banda stagnata, alluminio, vetro, carta e cartone, ceramica, materie plastiche.

Definizioni e normativa

Si intendono per contenitori sia gli utensili da cucina che gli imballaggi a contatto con l'alimento.

Ai contenitori si riconoscono caratteristiche funzionali e di sicurezza



Idoneità alimentare di un imballaggio:

La sovrapposizione di norme nazionali e comunitarie rende attualmente la materia piuttosto complicata e soggetta a frequenti modifiche, tuttavia alcuni principi fondamentali, sono da sempre comuni sia alle norme nazionali che europee:

1. Il principio dell'"**inerzia**" del materiale e della "**purezza**" dei prodotti alimentari.

>> i materiali e gli oggetti non devono cedere agli alimenti, componenti in quantità tali da presentare un pericolo per la salute umana e da provocare una modificazione inaccettabile della composizione degli alimenti o un'alterazione dei loro caratteri organolettici.

Il principio e le norme conseguenti, non si applicano solo agli imballaggi ma a tutti gli oggetti le cui superfici possano trovarsi a contatto con gli alimenti.

Idoneità alimentare di un imballaggio:

2. Il principio della "**etichettatura positiva**", secondo il quale *i materiali e gli oggetti destinati a venire in contatto con gli alimenti devono, secondo i casi, essere accompagnati da documenti che ne attestano l'idoneità*, dall'indicazione "per alimenti" o da un simbolo appropriato o da un'indicazione che ne evidenzia l'eventuale limitazione di impiego;
3. Principio della **standardizzazione delle procedure per verificare la conformità**;
4. l'individuazione delle **responsabilità circa la conformità degli imballaggi** o, più generalmente, degli "oggetti" destinati al contatto con gli alimenti.

LINEE GUIDA

Per quanto riguarda la disciplina comunitaria il Regolamento (CE) n. 1935/2004 (norma quadro) stabilisce i requisiti generali cui devono rispondere tutti i materiali ed oggetti destinati al contatto con gli alimenti, mentre direttive specifiche contengono disposizioni dettagliate per i singoli materiali (materie plastiche, ceramiche etc).

In particolare il regolamento stabilisce che tutti i materiali ed oggetti devono essere prodotti conformemente alle buone pratiche di fabbricazione e, in condizioni d'impiego normale o prevedibile, non devono trasferire agli alimenti componenti in quantità tale da:

1. costituire un pericolo per la salute umana
2. comportare una modifica inaccettabile della composizione dei prodotti alimentari
3. comportare un deterioramento delle caratteristiche organolettiche.

Definizioni e normativa



NORMATIVA NAZIONALE

L'articolo 11 della Legge 30 aprile 1962, n. 283 demanda al [Ministro della salute](#) il compito di fissare con proprio decreto le condizioni, limitazioni e tolleranze di impiego per le sostanze che possono essere cedute dagli imballaggi, dai recipienti e dagli utensili ai prodotti alimentari.

Questa previsione è stata sostituita dall'articolo 3 del D.P.R. n. 777/1982 ed in seguito dall'articolo 3 del decreto legislativo 25 gennaio 1992, n. 108 riguardante l'attuazione della Direttiva 89/109/CEE (materiali e oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari) che ribadisce la competenza del Ministro della salute di regolamentare i materiali e gli oggetti idonei a venire in contatto con gli alimenti.

Definizioni e normativa



Conformemente alle norme sopra indicate con il **Decreto del Ministro della sanità 21 marzo 1973**, sono stati disciplinati, i seguenti materiali:

1. materie plastiche
2. gomma
3. cellulosa rigenerata
4. carta e cartone
5. vetro
6. acciaio inossidabile.

Il Decreto ministeriale 21 marzo 1973 è stato più volte modificato, sia su richiesta delle imprese interessate, sia per conformarsi a quanto stabilito nell'Unione europea; in questo caso nel titolo del provvedimento nazionale è citata la direttiva di riferimento in modo da riconoscere la natura dell'aggiornamento.

Definizioni e normativa

U1



Lo spirito della normativa si basa sulle cosiddette “**liste positive**” delle sostanze che **possono essere utilizzate nella produzione di tali materiali con le eventuali limitazioni e restrizioni, nonché sulle modalità per il controllo dell'idoneità al contatto alimentare.**

Altri materiali, che non figurano nel DM 21 marzo 1973, sono stati oggetto di provvedimenti specifici:

1. **banda stagnata**
2. **banda cromata verniciata**
3. **ceramica**
4. **alluminio.**

L'inclusione nelle liste positive è subordinata ad accertamento della loro idoneità per cui le imprese interessate devono fornire gli elementi di valutazione necessari sulla base del protocollo riportato nell'allegato I del D.M. 21 marzo 1973, come sostituito dall'allegato I del Decreto 3 giugno 1994, n. 511.

Definizioni e normativa

U1



NORMATIVA COMUNITARIA

Per quanto riguarda i provvedimenti comunitari occorre evidenziare che negli ultimi anni la Commissione europea ha utilizzato preferibilmente lo strumento dei regolamenti anziché delle direttive, in quanto i regolamenti sono direttamente applicabili in tutto il territorio dell'Unione europea a partire dalla data della loro entrata in vigore.

Tra i regolamenti riportati si segnala il Regolamento (CE) n. 2023/2006 sulle buone pratiche di fabbricazione dei materiali e degli oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari.

Il regolamento stabilisce che tutti i materiali ed oggetti elencati nell'allegato I del Regolamento n. 1935/2004 e le loro combinazioni, nonché i materiali ed oggetti riciclati vanno fabbricati nel rispetto delle norme generali e specifiche sulle buone pratiche di fabbricazione, definite in lingua inglese come Good Manufacturing Practices (GMP).

Definizioni e normativa

U1



Il Regolamento (CE) n. 1935/2004 è stato recentemente integrato dal Regolamento (CE) n. 450/2009, che stabilisce i requisiti per l'immissione sul mercato dei materiali e degli oggetti attivi ed intelligenti destinati a venire a contatto con gli alimenti, diffuso con la nota ministeriale del 10 luglio 2009.

Per quanto riguarda i controlli sui materiali e oggetti destinati a venire a contatto con gli alimenti il Ministero ha predisposto alcune circolari volte ad assicurare interventi mirati e omogenei sul territorio. Le note sono state diramate sia agli organi deputati al controllo ufficiale sia ai soggetti interessati lungo la filiera (produzione, utilizzazione e commercializzazione).

Definizioni e normativa

U1

I materiali il cui impiego a contatto degli alimenti è proibito o in attesa di regolamentazione.

Materiali vietati	Materiali tollerati (di prossima regolamentazione)
piombo	legno
zinco	sughero
leghe contenenti più del 10% di piombo	alluminio
stagnati con stagno contenente più dell'1% di piombo	altri metalli (rame, ghisa e leghe varie)
vetrificati, verniciati o smaltati che cedano piombo a temperatura ambiente, in 24 ore, ad una soluzione di acido acetico all'1%	tessili
contenenti più di 0.03% di arsenico	cemento

Per i materiali non ancora compiutamente disciplinati, si applicano solo le norme di carattere generale (D.L.108), mentre per quelli esplicitamente autorizzati, l'idoneità alimentare di un "oggetto" destinato al contatto con gli alimenti deriva sempre dalla **conformità di composizione (idoneità di costituzione)** e, per molti, anche dal **rispetto dei limiti di migrazione (globale e specifica)**.

Definizioni e normativa

U1

I materiali di confezionamento disciplinati dalla legislazione nazionale o comunitaria.

Materiale	Legislazione	Migrazione globale	Idoneità di costituzione	Migrazione specifica
Materie plastiche	CEE	X	X	X
Materiali accoppiati	CEE/Min. Sanità	X	X	X
Elastomeri	Min. Sanità	X	X	X
Carta e Cartoni	Min. Sanità		X	X*
Cellulosa rigenerata ¹	Min. Sanità		X	X*
Acciai inox	Min. Sanità	X	X	X
Bande stagnate	Min. Sanità		X	X*
Bande cromate	Min. Sanità		X	X*
Ceramica	Min. Sanità		X	X
Vetro	Min. Sanità	X	X	X

X* = sono previsti controlli di alcuni specifici costituenti, oppure dei limiti di possibili migranti, ricercati nel materiale o direttamente negli alimenti posti a contatto.

¹ = cellulosa rigenerata (cellophane) tal quale, non rivestito o verniciato.

Definizioni e normativa

U1

CONFORMITA' DI COMPOSIZIONE

- *lista positiva*
- *limitazioni di impiego*

**Responsabilità del
fornitore delle materie prime**

RISPETTO DEI LIMITI DI MIGRAZIONE

- *migrazione globale*
- *migrazione specifica*
- *inerzia sensoriale*

**Responsabilità del
produttore dell'oggetto**

Per **conformità di composizione** (o idoneità di costituzione) si intende il **rispetto delle liste positive**. Per poter essere utilizzato a contatto con gli alimenti, qualsiasi materiale tra quelli disciplinati dalla legge, deve essere prodotto utilizzando solo **ingredienti e materie prime conosciuti, ritenuti sicuri ed elencati in apposite liste**.

Questo principio è stato stabilito in Italia da un **decreto del Ministero della Sanità** (DM 21.03.1973) ed oggi (per effetto di vari aggiornamenti al testo di legge) **si applica al vetro, ai materiali cellulosici, all'acciaio, alle bande stagnata e cromata, alle ceramiche ed alle gomme**; per le materie plastiche, dopo il recepimento di alcune direttive comunitarie (Direttive CEE 90/128, 92/39, 93/9, 95/3, 96/11) **si applica ai monomeri, gli additivi e alle altre sostanze di partenza utilizzabili per la produzione di oggetti di plastica**.

Per l'introduzione nelle liste positive di un qualsiasi nuovo componente, è obbligatorio **presentare all'Autorità sanitaria una serie di informazioni che consentano di valutarne l'idoneità al contatto con gli alimenti ed, eventualmente, autorizzarne l'uso.**

Queste informazioni riguardano:

- l'identità della sostanza (nomi chimici, formule, purezza, ecc.);
- proprietà chimiche e stabilità;
- impiego (funzione tecnologica, materiali in cui è previsto l'uso e rispettive concentrazioni);
- informazioni sull'autorizzazione concessa da diversi paesi;
- dati sulla migrazione;
- dati tossicologici (studi di mutagenesi, test di aberrazioni cromosomiche, studi sull'assorbimento, sulla riproduzione, sulla teratogenesi, tossicità a lungo termine, ed altri).

Definizioni e normativa

U1

CONFORMITA' DI COMPOSIZIONE

- *lista positiva*
- *limitazioni di impiego*

**Responsabilità del
fornitore delle materie prime**

RISPETTO DEI LIMITI DI MIGRAZIONE

- *migrazione globale*
- *migrazione specifica*
- *inerzia sensoriale*

**Responsabilità del
produttore dell'oggetto**

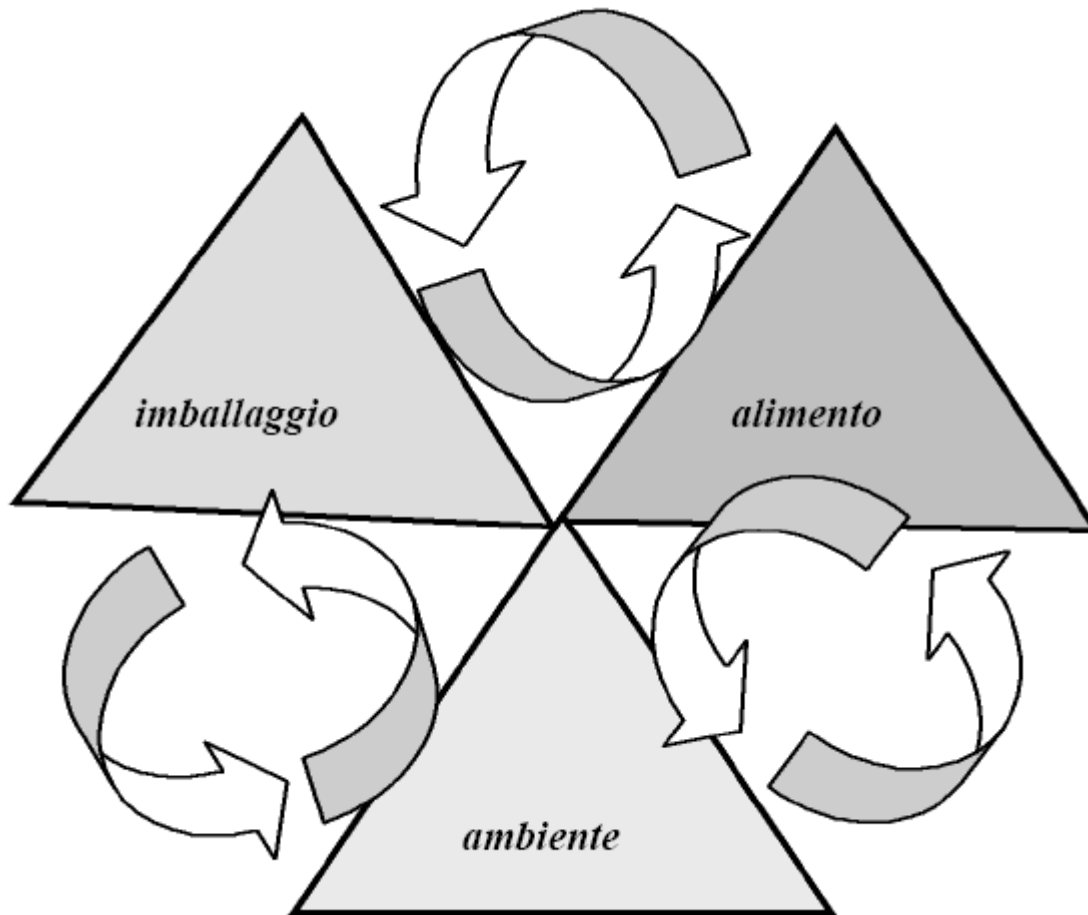
Il limite di **migrazione globale** va inteso come un pre-requisito di inerzia del materiale; in altre parole, a prescindere dall'eventuale rischio per il consumatore, la legge stabilisce un limite alla possibile interazione tra alimenti ed imballaggi.

I limiti di **migrazione specifica** sono invece fissati tutte le volte che una particolare sostanza, cedibile da un imballaggio, presenti un rischio per la salute del consumatore o anche soltanto per l'organolepsi del prodotto. I limiti dipendono dalla pericolosità della sostanza e possono arrivare, per le sostanze considerate particolarmente pericolose, ad equivalere allo zero analitico, vale a dire al limite di sensibilità del metodo analitico da adottare per la sua determinazione.

La Migrazione

U2

il sistema "food-packaging" è un sistema a tre componenti:



Ciascuno di questi componenti può entrare in relazione gli altri dando luogo a fenomeni di **interazione**: cioè fenomeni chimici, fisici, chimico-fisici o biologici di una qualche rilevanza per l'integrità e la qualità dei componenti interessati e che sempre comportano un qualche trasferimento di massa da una fase all'altra.

Considerando le tre interfacce ed il verso dei possibili fenomeni di interazione è possibile classificare sei tipi di interazione:

- I. - **dall'alimento all'ambiente** (per esempio la perdita di componenti volatili preziosi per le caratteristiche sensoriali del prodotto);
- II. - **dall'ambiente all'alimento** (per esempio una contaminazione ambientale che può essere sia chimica che biologica);
- III.- **dall'imballaggio all'ambiente** (in questo senso potrebbe essere interpretato anche il problema dello smaltimento dei rifiuti di imballaggio);
- IV.- **dall'ambiente all'imballaggio** (luce, aria, micro e macro organismi possono pregiudicare le prestazioni della confezione);
- V. - **dall'alimento all'imballaggio** (per esempio l'assorbimento di componenti idrofobici degli alimenti, come le vitamine liposolubili ed alcuni aromi da parte delle materie plastiche);
- VI.- **dall'imballaggio all'alimento** (come i fenomeni di migrazione o cessione).

I Meccanismi della Migrazione

U2

Il fenomeno di cessione avviene con modalità diverse in funzione delle caratteristiche del migrante, della matrice che lo contiene, della fase a contatto. Si possono descrivere tre modalità di migrazione che corrispondono a tre diverse categorie di materiali:

Classe 1- Non migrazione (materiali a migrazione nulla, trascurabile o imprevedibile). In condizioni di conservazione ideale i **materiali inerti** e resistenti in contatto con alimenti solidi e secchi non dovrebbero dare luogo ad alcun fenomeno di interazione. Se per ragioni diverse **frammenti o componenti del materiale di imballaggio si trasferiscono nell'alimento si utilizza il termine "non migrazione"**. La non migrazione può avvenire per cause diverse ed interessare tutti i materiali, ne sono alcuni esempi l'abrasione della parete interna del contenitore da parte dello stesso alimento, sollecitazioni meccaniche esterne all'imballaggio, scadimento del materiale, corrosione, reazioni chimiche tra componenti dell'alimento e costituenti dell'imballaggio che avvengono all'interfaccia e che conducono a contaminazione.

I Meccanismi della Migrazione

U2

Classe 2- Migrazione spontanea (materiali per i quali il fenomeno di migrazione è in una certa misura inevitabile).

Riguarda il **trasferimento di migranti volatili e con alta velocità di diffusione nel materiale di condizionamento** ed è il tipico meccanismo delle **contaminazioni sensoriali**.

Il fenomeno di migrazione può interessare entrambe le facce dell'imballaggio (verso l'alimento e verso l'ambiente) e non richiede un contatto tra materiale ed alimento. **L'entità della contaminazione alimentare è determinata dalla temperatura, dalla velocità di diffusione e dalla solubilità del migrante nell'alimento** ed il fenomeno è descrivibile con le **leggi della diffusione**.

I Meccanismi della Migrazione

U2

Classe 3- Migrazione per contatto (materiali che danno luogo a migrazione in funzione delle caratteristiche della fase a contatto).

In questo caso **si considerano migranti solubili nell'alimento ma non volatili**. Questi possono essere più o meno diffusivi nel materiale ma sarà sempre **necessario un contatto tra le due fasi** (alimento ed imballaggio) perché il fenomeno abbia inizio e proceda fino al limite di solubilità o comunque fino al **raggiungimento di un equilibrio di concentrazione**.

La migrazione di classe 3 è indicata spesso con il termine di "**leaching**"; nel caso di **sostanze molto diffusive** (leaching del I sottotipo), si ipotizza che il migrante affiori sulla superficie del materiale e che quindi si possa trasferire in una fase a contatto capace di dissolverlo;

nel caso di **sostanze poco diffusive** (Leaching del II sottotipo) perchè la contaminazione avvenga essa potrà essere preceduta da **una migrazione negativa**: un componente dell'alimento migra nell'imballaggio (componente grassa) e nello strato del materiale modificato dalla migrazione negativa la diffusività aumenta consentendo il trasferimento di massa.

I Meccanismi della Migrazione

U2

AMBIENTE

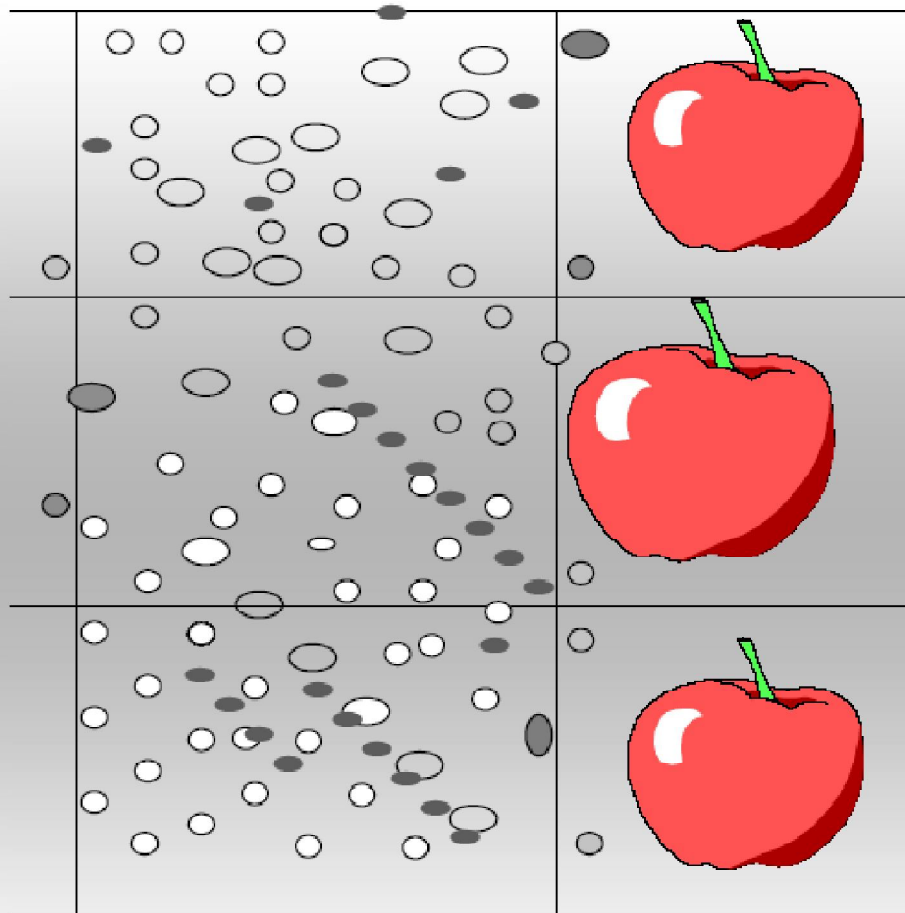
PACKAGING

FOOD

NON MIGRAZIONE:
*contaminanti non
diffusivi; impossibile
una previsione o una
descrizione accurata*

**MIGRAZIONE
SPONTANEA:**
*contaminanti molto
diffusivi e volatili;
possibile una
previsione accurata*

**MIGRAZIONE PER
CONTATTO**
*(leaching): migranti
molto o poco diffusivi
NON volatili ma
solubili nella fase a
contatto; possibile
una previsione
accurata*



Limiti di Migrazione Globale e Specifica

Esistono limiti di **migrazione totale** (o globale) e limiti di **migrazione specifica** che sono definiti in modo diverso rispetto alla finalità che si propongono.

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

I **limiti di migrazione specifica** sono invece fissati tutte le volte che una particolare sostanza, cedibile da un imballaggio, presenti un rischio per la salute del consumatore o anche soltanto per l'organolepsi del prodotto.

I limiti dipendono dalla pericolosità della sostanza e possono arrivare, per le sostanze considerate particolarmente pericolose, ad equivalere allo zero analitico, vale a dire al limite di sensibilità del metodo analitico a adottare per la sua determinazione.

Limiti di Migrazione Globale e Specifica

Per effetto del recepimento delle direttive EU, oggi in Italia gli oggetti di **materie plastiche** sono assoggettati ad un **limite di migrazione globale che vale 10 mg/dm²** (massa ceduta nelle prove di determinazione della migrazione globale per unità di superficie del materiale di imballaggio) **oppure 60 mg/kg (ppm)**.

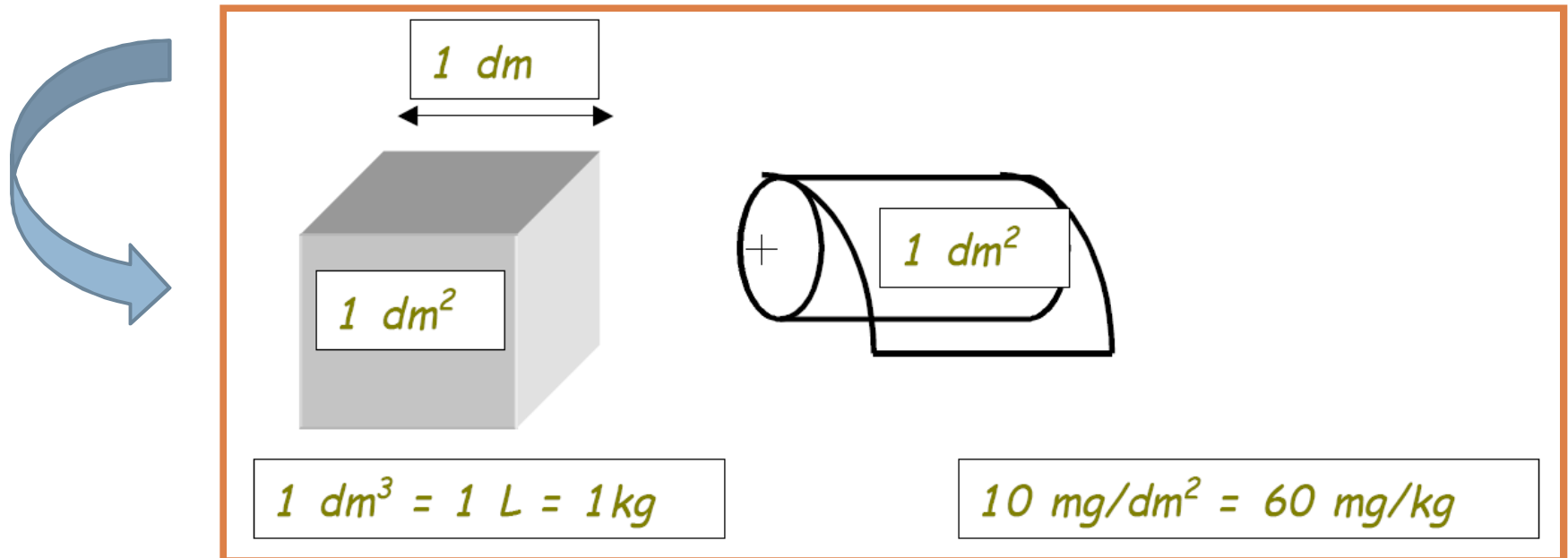
Quest'ultima modalità di espressione del limite è applicata nel caso di oggetti riempibili e con capacità compresa tra 500 mL e 10 L, oppure oggetti riempibili di cui non sia possibile determinare con precisione la superficie di contatto, coperchi, guarnizioni, tappi o altri dispositivi di chiusura; per questi oggetti, come caso particolare, le prove di migrazione devono essere effettuate con i contenitori cui sono destinati ed il calcolo del limite di migrazione riferito alle rispettive capacità.

Per **tutti gli altri materiali**, disciplinati solo dalla legislazione nazionale, il **limite di migrazione globale**, applicato con le stesse regole e verificato con gli stessi metodi di laboratorio, **vale 8 mg/dm² e 50 ppm**.

Limiti di Migrazione Globale e Specifica

Tra le modalità di espressione del limite di migrazione (mg/dm^2 o ppm) esiste una analogia:

un contenitore ideale, di forma cubica e con il lato di 1 dm, può cedere, da ciascuna delle sue sei facce, un massimo di 10 mg all'alimento o al simulante alimentare che contiene e che corrisponde ad 1 dm³ (1L che per una densità pari a 1 corrisponde ad 1 kg). Sarà sempre possibile trasformare in ppm un valore in mg/dm^2 , moltiplicando per 6 il valore ottenuto.



Determinazione della Migrazione Globale

La direttiva EU 82/711, modificata dalle direttive 93/8 e 97/48 (recepita nel D.M. n° 338 del 22.7.1998) fissa le norme necessarie per la **verifica della migrazione** di costituenti dei materiali e degli **oggetti di materia plastica** destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari.

Per verificare che i limiti di migrazione non vengano superati **si conducono delle prove di laboratorio con gli imballaggi in questione o con provini del loro materiale facendo uso dei cosiddetti solventi simulanti**, quattro soluzioni che simulano la capacità estrattiva degli alimenti.

I simulanti sono scelti in base all'uso cui è destinato il materiale o, potendo, da un elenco più dettagliato che riunisce i principali alimenti ed, in alcuni casi, prevede dei coefficienti di riduzione per compensare il maggiore potere estraente del simulante D rispetto agli alimenti reali.

Determinazione della Migrazione Globale

Ad alcuni prodotti (**frutta fresca intera, ortaggi, farine e cereali, zuccheri, sale, caffè e altri prodotti alimentari secchi**) non corrisponde alcun simulante; per essi infatti non sono previste prove di migrazione in quanto non si ritiene che siano dotati di sufficiente capacità estrattiva.

Food Simulant	Abbreviation
Distilled water or water of equivalent quality	Food Simulant A
Acetic acid 3 % (w/v)	Food Simulant B
Ethanol 15 % (v/v)	Food Simulant C
Ethanol 50 % (v/v)	Food Simulant D1
Rectified olive oil: if for technical reasons connected with the method of analysis, it is necessary to use different simulants, olive oil must be replaced by a mixture of synthetic triglycerides, or by sunflower oil	Food Simulant D2

Determinazione della Migrazione Globale

As from 31 December 2012, the Annex to Directive 85/572/EEC has been replaced by the reference to the food simulants set out in point 3 of Annex III to the Plastics Regulation (EU) No 10/2011 (Table 4).

Table 4: Food Simulants used as from 31.12.2012

Food Simulant	Abbreviation
Ethanol 10 % (v/v)	Food Simulant A
Acetic acid 3 % (w/v)	Food Simulant B
Ethanol 20 % (v/v)	Food Simulant C
Ethanol 50 % (v/v)	Food Simulant D1
Vegetable Oil	Food Simulant D2
Poly(2,6-diphenyl-p-phenylene oxide) ³² , particle size 60-80 mesh, pore size 200 nm	Food Simulant E

Determinazione della Migrazione Globale



Explanatory views on Regulation (EU) No. 10/2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food

Ref.	Food simulant	Food types
A	10% ethanol	Aqueous Food
B	3% acetic acid	Foods that have a hydrophilic character and are able to extract hydrophilic substances and which have a pH below 4.5
C	20% ethanol	Foods that have a hydrophilic character and are able to extract hydrophilic substances, alcoholic foods with an alcohol content of up to 20 % and those foods which contain a relevant amount of organic ingredients that render the food more lipophilic
D1	50% ethanol	Alcoholic foods with an alcohol content of above 20 % and dairy products
D2	Vegetable oil	Fatty food and foods which contain free fats at the surface
E	poly(2,6-diphenyl-p-phenylene oxide)*	Dry foods

* Particle size 60-80 mesh, pore size 200 nm

Simulanti per la verifica della migrazione in alcuni alimenti.

Alimento	A	B	C	D2
Bevande non alcoliche	X	X		
Bevande alcoliche		X	X	
Cereali				
Prodotti della panetteria secca - Paste alimentari				
Pr. della panetteria secca con sostanze grasse in superficie				X/5
Cioccolato				X/5
Miele e simili	X			
Frutta intera, fresca o refrigerata				
Frutta in guscio, sbucciata e tostata	X			X/3
Grassi e oli animali e vegetali				X
Margarina, burro ed altri				X/2
Uova				
Pesci freschi, refrigerati, salati, affumicati	X			X/3
Carni fresche, refrigerate, salate, affumicate	X			X/4
Conserv e semiconserv e di carne e pesce in olio	X	X	X	
Latte	X			
Latti fermentati		X		
Formaggi	X	X		X/3
Patate fritte, frittelle e simili				X/5
Alimenti fritti di origine animale				X/4
Tartine, sandwichs, toast e simili				X/5
Gelati	X			
Caffè in grani o in polvere				
Estratto di caffè liquido	X			

Quando a fianco dell'indicazione del simulante da impiegare è presente una linea di frazione ed un numero (per es. **X/5**), **il risultato delle prove di migrazione deve essere diviso per quel numero prima di verificare la conformità del materiale.**

Gli oggetti, o provini di materiale, vengono posti a contatto del simulante per i tempi ed alle temperature standardizzate, che enfatizzano le condizioni di reale impiego.

Condizioni di prova in funzione delle condizioni d'uso

Condizioni di contatto nell'impiego prevedibilmente peggiore		Condizioni della prova	
<i>Tempo di contatto nell'impiego</i>		<i>Tempo della prova</i>	
$t < 5 \text{ min}$		*	
$5 \text{ min} < t < 0.5 \text{ h}$		0.5 h	
$0.5 \text{ h} < t \leq 1 \text{ h}$		1 h	
$1 \text{ h} < t \leq 2 \text{ h}$		2 h	
$2 \text{ h} < t \leq 4 \text{ h}$		4 h	
$4 \text{ h} < t \leq 24 \text{ h}$		24 h	
$t > 24 \text{ h}$		10 giorni	
<i>Temperatura di contatto nell'impiego</i>		<i>Temperatura della prova</i>	
$T < 5^\circ\text{C}$		5 °C	
$5^\circ\text{C} < T \leq 20^\circ\text{C}$		20 °C	
$20^\circ\text{C} < T \leq 40^\circ\text{C}$		40 °C	
$40^\circ\text{C} < T \leq 70^\circ\text{C}$		70 °C	
$70^\circ\text{C} < T \leq 100^\circ\text{C}$		100 °C (o a ricadere)	
$100^\circ\text{C} < T \leq 121^\circ\text{C}$		121 °C	
$121^\circ\text{C} < T \leq 130^\circ\text{C}$		130 °C	
$130^\circ\text{C} < T \leq 150^\circ\text{C}$		150 °C	
$T > 150^\circ\text{C}$		175 °C	

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

Effettuazione delle prove di migrazione e calcolo per i solventi A, B e C

U2



Se il campione di prova è un **recipiente**, questo deve essere riempito con il simulante precondizionato alla temperatura di prova e mantenuto per il tempo previsto;

Se il campione è un **provino o un film**, può essere immerso nel simulante, adottando un rapporto superficie/volume (cm^2/cm^3) il più vicino possibile al reale e comunque compreso tra 2 e 0.5, oppure introdotto in un'apposita cella (ASTM o Eurocel) che consente di esporre una sola faccia del materiale al solvente (single-side).

Il **liquido simulante** proveniente dalla prova di contatto viene evaporato fino ad un piccolo volume, quindi trasferito in capsula nella quale si completa l'evaporazione.

Le ultime tracce del solvente sono eliminate in stufa a 105°C fino a peso costante. E' necessario effettuare una prova in bianco, evaporando una stessa quantità di solvente e sottraendo il peso di questo residuo a quello ottenuto in precedenza.

Effettuazione delle prove di migrazione e calcolo per i solventi A, B, C e D1

U2

Il calcolo della migrazione è così condotto:



$$M = (m/a1) (a2/Q) 1000$$

dove:

M = migrazione espressa in ppm

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

$a1$ = superficie in contatto durante la prova (dm^2)

$a2$ = superficie in contatto nell'impiego reale (dm^2)

Q = quantità dell'alimento in contatto nelle condizioni reali (g)

Nel caso si voglia esprimere il limite in mg dm^{-2} , il calcolo da effettuare sarà:

$$M = m/a1$$

Effettuazione delle prove di migrazione e calcolo per il solvente D2

U2



Dopo aver mantenuto il provino, di peso e superficie noti, in contatto con il simulante nelle condizioni di tempo e temperatura previste, il campione viene asciugato e pesato nuovamente.

Non si può, tuttavia, valutare la quantità di materiale migrato nell'olio per differenza di pesata del provino poiché esso assorbe parte dell'olio: è importante quindi poter determinare la quantità di olio che il provino ha assorbito.

L'olio eventualmente assorbito dal provino (eventualità molto probabile per i materiali plastici), viene estratto con 1,1,2-triclorotrifluoroetano o con pentano, evaporato e portato a peso costante. Il suo peso è poi detratto da quello del campione da cui deriva.

Effettuazione delle prove di migrazione e calcolo per il solvente D2

U2



$$MD = P1 - (P2 - p3)$$

dove:

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

P1 = peso del campione prima del contatto con il simulante

P2 = peso del campione dopo il contatto con il simulante

p3 = peso dell'estratto con 1,1,2-triclorotrifluoroetano o pentano dopo evaporazione del solvente

Se in tal modo **viene superato il limite di migrazione globale**, occorre procedere alla determinazione gascromatografica dell'olio o del simulante assorbito in quanto **p3** è stata sovrastimata.

Attraverso l'analisi gascromatografica degli esteri metilici degli acidi grassi si determina la quantità esatta di simulante assorbito e poi detratta dal peso del campione in esame già esposto al contatto con il simulante.

$$MD = P1 - (P2 - pg)$$

dove:

pg = peso del grasso assorbito dal campione e determinato per via gascromatografica

Determinazione della Migrazione Specifica

I **limiti di migrazione specifica** sono fissati tutte le volte che una particolare sostanza, cedibile da un imballaggio, sia ritenuta inaccettabile nell'alimento.

La ricerca ed il dosaggio dei migranti specifici, viene condotta negli stessi liquidi simulanti adottati per le prove di migrazione globale e dopo identiche condizioni di contatto con il campione in esame.

Il limite di migrazione specifica è espresso in ppm e alle volte può capitare che il LMS corrisponda alla sensibilità del metodo adottato (limite di rilevabilità) nel caso di migranti di elevata pericolosità.

Determinazione della Migrazione Specifica

Alcuni limiti di migrazione specifica secondo le leggi vigenti.

MATERIALE	LMS
Oggetti di ceramica non riempibili o con profondità uguale o inferiore a 25 mm	Pb = 0.8 mg dm^{-2} ; Cd = 0.07 mg dm^{-2}
Oggetti di ceramica riempibili	Pb = 4.0 mg L^{-1} ; Cd = 0.3 mg L^{-1}
Utensili e recipienti di ceramica con capacità superiore a 3 litri	Pb = 1.5 mg L^{-1} ; Cd = 0.1 mg L^{-1}
Vetri al piombo	Pb = 0.3 ppm
Oggetti di acciaio inossidabile	Cr (3+) = 0.1 ppm; Ni = 0.1 ppm
Ac. 1 amminoundecanoico (monomero di mat. plastiche)	5 ppm
Ac. Tereftalico (monomero di mat. plastiche)	7.5 ppm
An. Maleica (monomero di mat. plastiche)	30 ppm
Bisfenolo A (monomero di mat. plastiche)	3 ppm
Cloruro di vinile (monomero di mat. plastiche)	0.01 ppm
Etilenglicole (monomero di mat. plastiche)	30 ppm
4 metil 1 pentene (monomero di mat. plastiche)	0.02
Tetraidrofurano (monomero di mat. plastiche)	0.6 ppm
Tetrafluoroetilene	0.05 ppm

Migrazione Specifica Esempi- BPA Baby Bottles

U2



Food Additives and Contaminants, July 2003, Vol. 20, No. 7, 684–689



Increased migration levels of bisphenol A from polycarbonate baby bottles after dishwashing, boiling and brushing

C. Brede^{†*}, P. Fjeldal[‡], I. Skjevrak[†] and H. Herikstad[†]

[†]Næringsmiddeltilsynet for Midt-Rogaland, Forusbeen 3, N-4033 Stavanger, Norway

[‡]Norwegian Food Control Authority, PO Box 8187 Dep, N-0034 Oslo, Norway

Keywords: bisphenol A, polycarbonate, baby bottles, migration, water, solid-phase extraction, gas chromatography, mass spectrometry

Migrazione Specifica Esempi- BPA Baby Bottles

U2

Abstract

Baby bottles are often made of polycarbonate plastic. Impurities remaining in the bottle from the monomer bisphenol A can migrate from the plastic bottles into baby food, thereby causing a health concern. Previous migration testing of new baby bottles showed only trace migration levels of the substance. In the present work, polycarbonate baby bottles were subjected to simulated use by dishwashing, boiling and brushing. Migration testing performed with both new and used bottles revealed a significant increase in migration of bisphenol A due to use. This finding might be explained by polymer degradation. Bisphenol A was determined in 200-ml samples of water food simulant by a method based on solid-phase extraction followed by gas chromatography coupled with mass spectrometry. The detection limit was $0.1 \mu\text{g l}^{-1}$. Twelve different polycarbonate baby bottles were tested by filling them with hot water (100°C) for 1 h. The mean bisphenol A level from new bottles was $0.23 \pm 0.12 \mu\text{g l}^{-1}$, while the mean levels from bottles subjected to simulated use were $8.4 \pm 4 \mu\text{g l}^{-1}$ (dishwashed 51 times) and $6.7 \pm 4 \mu\text{g l}^{-1}$ (dishwashed 169 times), respectively. None of the bottles released bisphenol A at levels that exceed the recently established provisional tolerable daily intake (0.01 mg kg^{-1} body weight/day) in the European Union.

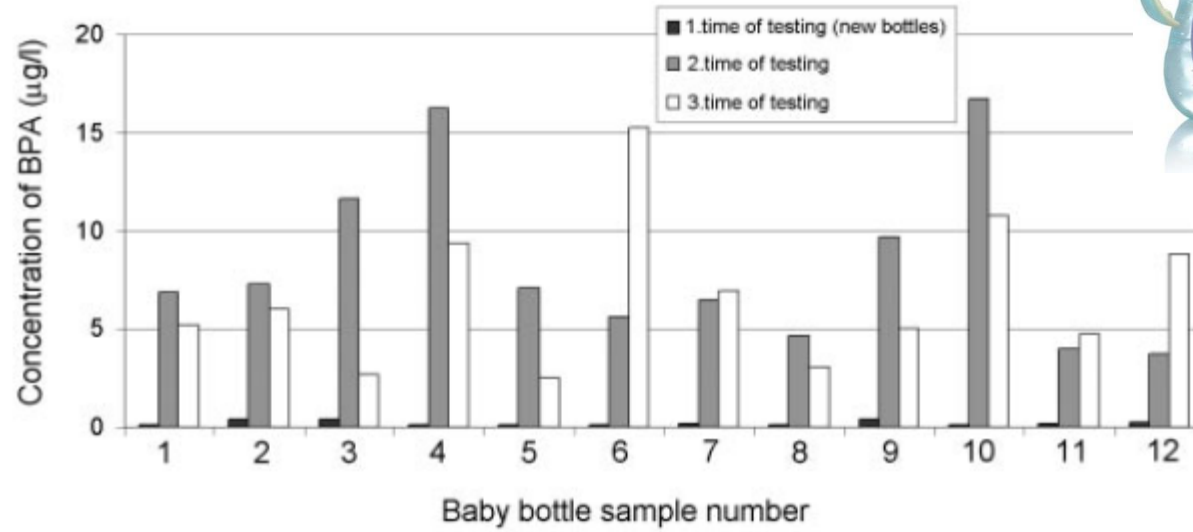


Table 1. Simulated use of bottles before migration testing.

Type of treatment	1.time of testing (new bottles)	2.time of testing	3.time of testing
No. of rounds in the dishwasher machine	0	51	169
No. of rounds in boiling water (total number of hours)	1 (1 h)	12 (20 h)	25 (35.75 h)
No. of rounds with brushing	0	13	23
Treatment immediately before migration testing	boiling	boiling	boiling

Migrazione Specifica Esempi- BPA Baby Bottles

U2



Migrazione Specifica Esempi- BPA Baby Bottles

U2



Food Additives and Contaminants
Vol. 25, No. 7, July 2008, 904–910

Migration of bisphenol A into water from polycarbonate baby bottles during microwave heating

K.A. Ehlert*, C.W.E. Beumer and M.C.E. Groot

TNO Quality of Life, Zeist, The Netherlands

Abstract

A comprehensive migration database was established for bisphenol A from polycarbonate baby bottles into water during exposure to microwave heating. Eighteen different brands of polycarbonate baby bottles sold in Europe were collected. Initial residual content of bisphenol A and migration after microwave heating were determined. Residual content of bisphenol A in the polycarbonate baby bottles ranged from 1.4 to 35.3 mg kg⁻¹. Migration of bisphenol A was determined by placing a polycarbonate bottle filled with water in a microwave oven and heating to 100°C; the level of bisphenol A in the water was analysed by GC–MS. The procedure of microwave heating and analysis was repeated twice for the same bottle and, thus, three migration extracts were prepared for each test specimen. Migration of bisphenol A into water ranged from <0.1 to 0.7 µg l⁻¹. There was no correlation between the amount of residual content of bisphenol A in the bottles and the migration of bisphenol A into water. Furthermore, there was no correlation between the amounts of bisphenol A in consecutive migration extracts. Data show that during three microwave-heating cycles of a baby bottle made from polycarbonate, microwave radiation had no effect on the migration of bisphenol A into water from polycarbonate. All levels found were well below the specific migration limit of 0.6 mg kg⁻¹ specified for bisphenol A in Commission Directive 2004/19/EC.

Migrazione Specifica Esempi- BPA Baby Bottles

U2



Table 3. Average results of the migration of bisphenol A into water after three microwave heating cycles.

Sample number	Migration ($\mu\text{g l}^{-1}$)		
	First cycle	Second cycle	Third cycle
1	0.10	<0.10	<0.10
2	0.12	0.11	0.14
3	0.22	0.16	0.30
4	0.26	0.17	0.13
5	0.13	0.11	0.18
6	<0.10	<0.10	<0.10
7	0.10	0.10	0.10
8	<0.10	0.11	<0.10
9	<0.10	<0.10	<0.10
10	0.19	0.12	0.11
11	0.13	<0.10	<0.10
12	0.49	0.73	0.28
13	0.13	<0.10	<0.10
14	0.17	<0.10	0.10
15	0.32	0.11	0.11
16	0.10	<0.10	<0.10
17	<0.10	0.12	<0.10
18	0.21	0.26	0.14

Idoneità Sensoriale

Le caratteristiche sensoriali degli alimenti si modificano nel tempo per molte ragioni ma l'interazione con i materiali di confezionamento è una delle cause più frequenti.

Pur esistendo un obbligo di legge (*E' vietato produrre, detenere per vendere, porre in commercio od usare materiali ed oggetti che, allo stato di prodotti finiti, sono destinati a venire in contatto con le sostanze alimentari o con l'acqua destinata al consumo umano, che, per composizione o cessione di componenti:..... possano modificare sfavorevolmente le proprietà organolettiche degli alimenti....*) mancano normative specifiche di riferimento.

Spesso le concentrazioni di migranti che alterano il quadro sensoriale di un prodotto sono molto basse e di molto inferiori ai limiti di migrazione globale ammessi. Ne derivano difficoltà di controllo e i fenomeni di contaminazione sensoriale portano a numerosi contenziosi.

Idoneità Sensoriale

In assenza di “norme cogenti”, molti organismi hanno proposto norme volontarie e procedure standardizzate per valutare l’impatto sensoriale di materiali e contenitori e **la norma UNI 10192**, ad esempio, descrive una serie di procedure per valutare l’idoneità organolettica di imballaggi primari destinati al confezionamento degli alimenti.

In questo caso si tratta di procedure di valutazione sensoriali (test olfattivi e gustativi) condotti su alimenti o loro simulanti posti a contatto con gli imballaggi da valutare ma si stanno diffondendo anche metodi strumentali per la ricerca di specifici migranti.

Etichettatura Positiva

L'obbligo di indicare esplicitamente la possibilità di utilizzare un oggetto a contatto con gli alimenti è prescritto solo per i materiali e gli oggetti non ancora entrati in contatto con i prodotti alimentari.



Si suppone infatti che l'indicazione "per alimenti" su una confezione già riempita e commercializzata rappresenti un'informazione pleonastica per il consumatore finale. In ogni caso, la specifica indicazione può essere sostituita da diciture equivalenti come "macchina per il caffè", "bottiglia da vino", "sacchetto per surgelati", ecc. oppure da un simbolo che rappresenta un bicchiere ed una forchetta stilizzati.

Imballaggi Funzionali

L'espressione "**imballaggio funzionale**" si riferisce, in genere, a quelle soluzioni di packaging in cui é previsto l'impiego di un materiale, di un contenitore o di un accessorio di imballaggio in grado di svolgere una funzione aggiuntiva rispetto a quelle tradizionali di contenimento e di generica protezione del prodotto.

Poiché queste possibili "funzioni extra" possono essere di natura ed avere finalità molto diversa, da tempo è in uso una classificazione che definisce questi nuovi imballaggi attivi oppure intelligenti, dividendoli in due categorie.



Imballaggi Funzionali



Il Regolamento (CE) n. 1935/2004 è stato recentemente integrato dal Regolamento (CE) n. 450/2009. Esso deve definire le norme specifiche per i materiali e oggetti attivi e intelligenti in aggiunta alle norme generali stabilite nel regolamento (CE) n. 1935/2004 per garantirne l'impiego in condizioni di sicurezza.

...Esistono numerosi tipi di materiali e oggetti attivi e intelligenti. Le sostanze che svolgono la funzione attiva e/o intelligente possono trovarsi in un contenitore separato, ad esempio in un sacchetto di carta, o essere direttamente incorporate nel materiale di imballaggio, ad esempio nella plastica di una bottiglia di plastica. Queste sostanze che consentono ai materiali e oggetti di esercitare una funzione attiva e/o intelligente («i componenti») devono essere valutate conformemente al presente regolamento. Le parti passive, come il contenitore, l'imballaggio in cui il contenitore è posto e il materiale di imballaggio nel quale la sostanza è incorporata, devono essere disciplinate dalle disposizioni comunitarie o nazionali specifiche applicabili ai materiali e oggetti in questione.

Imballaggi Funzionali



Regolamento (CE) n. 450/2009

...I materiali e oggetti attivi e intelligenti possono essere composti di uno o più strati o parti di vari tipi di materiali (plastica, carta, cartoni, rivestimenti, vernici, ecc.). In alcuni casi i requisiti relativi a questi materiali sono pienamente armonizzati a livello comunitario, in altri casi solo parzialmente o affatto. Le regole stabilite nel presente regolamento devono lasciare impregiudicate le disposizioni comunitarie o nazionali relative a tali materiali.

...La valutazione della sicurezza della sostanza o della combinazione di sostanze che formano un componente deve essere effettuata dall'Autorità europea per la sicurezza alimentare ...dopo la presentazione di una domanda valida.

...È opportuno che la valutazione della sicurezza di una sostanza specifica o di una combinazione di sostanze sia seguita da una decisione di gestione dei rischi volta a determinare se è opportuno procedere all'iscrizione nell'elenco comunitario delle sostanze la cui utilizzazione è autorizzata in componenti attivi e intelligenti (l'elenco comunitario).

Imballaggi Funzionali



Regolamento (CE) n. 450/2009

...L'elenco comunitario deve comprendere l'identità, le condizioni di utilizzazione, le restrizioni e/o specificazioni della sostanza o della combinazione di sostanze ed eventualmente del componente o del materiale o dell'oggetto cui sono aggiunte o incorporate. L'identità di una sostanza deve comprendere almeno la denominazione e, se sono disponibili e necessari, i numeri CAS, le dimensioni delle particelle, la composizione o altre specificazioni.

...I sistemi di imballaggio intelligenti forniscono all'utente informazioni sulle condizioni dei prodotti alimentari e non devono rilasciare i loro elementi costitutivi in tali prodotti. I sistemi intelligenti possono essere posizionati sulla superficie esterna dell'imballaggio e possono essere separati dai prodotti alimentari da una barriera funzionale, vale a dire una barriera situata all'interno dei materiali o oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari e tale da impedire la migrazione di sostanze verso i prodotti alimentari. Dietro la barriera funzionale può essere consentito l'impiego di sostanze non autorizzate, purché rispondenti a determinati parametri e a condizione che la migrazione resti al di sotto di un determinato limite di rilevabilità.

Imballaggi Funzionali

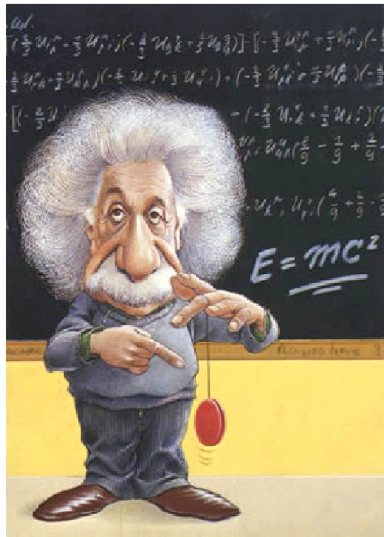
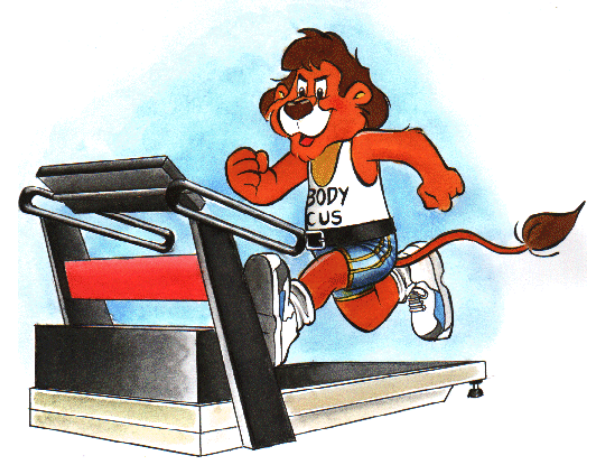


Regolamento (CE) n. 450/2009

...Tenendo conto dei prodotti alimentari per lattanti e altre persone particolarmente sensibili nonché delle difficoltà delle analisi necessarie, in cui appare ampia la tolleranza analitica, è opportuno stabilire un limite massimo di 0,01 mg/kg nei prodotti alimentari per la migrazione di sostanze non autorizzate attraverso la barriera funzionale. Le nuove tecnologie che producono sostanze in forme di dimensioni particellari (ad esempio le nanoparticelle), le quali presentano proprietà chimiche e fisiche significativamente diverse dalle forme di dimensioni maggiori, devono essere valutate caso per caso in riferimento ai rischi, sino a che non si disponga di ulteriori informazioni in merito. Di conseguenza, il concetto di barriera funzionale non deve applicarsi a tali nuove tecnologie.

Imballaggi Funzionali

Il termine "**active**" indica quelle soluzioni di packaging che costantemente e attivamente interagiscono con l'atmosfera interna di una confezione, variandone la composizione quali-quantitativa, oppure direttamente con il prodotto in essa contenuto, mediante il rilascio di sostanze utili per migliorarne la qualità o attraverso il sequestro di sostanze indesiderate.



Il termine "**intelligent**" indica una tecnica di packaging che prevede l'impiego di un indicatore, interno o esterno alla confezione, capace di rappresentare oggettivamente la storia del prodotto e quindi il suo livello di qualità.

Active Packaging



Il controllo della concentrazione di differenti volatili e gas nello spazio di testa delle confezioni di prodotti alimentari, tecnologia di condizionamento mirata ad ottenere un **prolungamento della vita commerciale (shelf-life)** non è un concetto recente e il confezionamento in atmosfera protettiva è una valida applicazione.

Se l'atmosfera protettiva esplica i suoi effetti modulando le proporzioni relative di gas mediante il confinamento delle miscele gassose create *ad hoc* in confezioni con determinate caratteristiche di barriera ai gas, l'active packaging amplia il concetto di interazione promuovendo la rimozione e/o il rilascio di componenti utili al mantenimento della qualità degli alimenti.

Active Packaging



Esempi di applicazioni di active packaging che modificano costantemente la concentrazione di differenti composti volatili e gas dallo spazio di testa della confezione

FUNZIONE	PRINCIPIO ATTIVO	APPLICAZIONE
assorbitori di O ₂	composti ferrosi, sali metallici, organometallici, catecolo, catalisi Pd/Pt, glucosio ossidasi, etanolo ossidasi	TUTTE
assorbitori di umidità	glicerolo, gel di silice, argille	CARNI
regolatori di umidità	cloruro di potassio, cloruro di sodio	VEGETALI
assorbitori di CO ₂	CaCl ₂ + NaOH, CaCl ₂ + KOH	CAFFÈ
assorbitori di etilene	ossido di alluminio + potassio permanganato, cristobalite, carboni attivi, zeoliti	VEGETALI
emettitori di etanolo	etanolo	PRODOTTI DA FORNO
emettitori di CO ₂	acido ascorbico, Fe ₂ (CO ₃) ₃ + metallo	VEGETALI

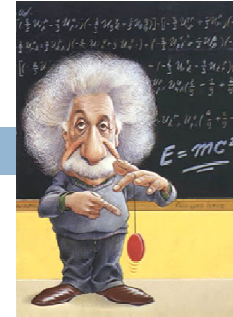
Active Packaging



Esempi di applicazioni di active packaging che prevedono l'aggiunta al materiale di sostanze attive, le quali vengono rilasciate nel prodotto aumentandone la conservabilità

FUNZIONE	PRINCIPIO ATTIVO	APPLICAZIONE
attività antimicrobica	antibiotici (nisina), chitosani, Imazalilmateriali ceramici: silicati di alluminio, argento, rame, zeoliti sintetiche, manganese, ossido di zinco e di magnesio	PRODOTTI ITTICI FRUTTA FRESCA
attività antiossidante	BHT, BHA	CEREALI
attività enzimatica	colesterolo reduttasi, glucosio ossidasi	LATTIERO- CASEARI TUTTE

Intelligent Packaging

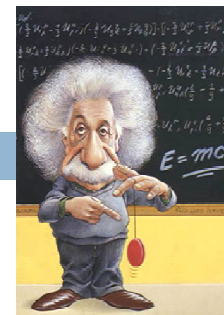


L'espressione "**intelligent packaging**" rappresenta quelle soluzioni di imballaggio che prevedono la presenza (interna o esterna alla confezione) di un indicatore capace di rappresentare puntualmente la storia del prodotto e/o di indicarne un livello di qualità.

Di fatto, in questi casi, si riscontra una forma di interazione che non riguarda solo l'interfaccia "alimento/imballaggio" ma anche quella "prodotto confezionato/consumatore".

Intelligent Packaging

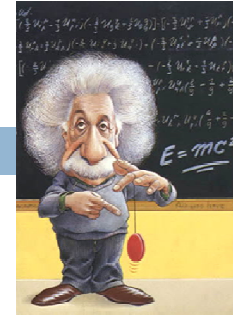
U3



Esempi di applicazioni di intelligent packaging

FUNZIONE	DESCRIZIONE	APPLICAZIONE
Indicatori di temperatura	Segnalano la temperatura attuale o il superamento di una soglia	Alimenti freschi refrigerati, congelati, sensibili al calore
Indicatori integratori tempo temperatura	Forniscono una risposta continua nel tempo, dipendente dalla temperatura	Alimenti freschi refrigerati, congelati
Indicatori di ossigeno	Rivelano la presenza di ossigeno al di sopra di una determinata soglia	Prodotti confezionati sotto vuoto o in atmosfere protettive
Indicatori di CO ₂	Rivelano la presenza di anidride carbonica, segnalandone un accumulo o la riduzione sotto determinate soglie	Prodotti confezionati in atmosfere protettive o suscettibili di fermentazioni gassogene
Indicatori di integrità	Rivelano la presenza/assenza di ossigeno o CO ₂	Prodotti confezionati sotto vuoto o in atmosfere protettive
Indicatori di crescita microbica	Rivelano la presenza di metaboliti gassosi prodotti da microrganismi indesiderati	Alimenti freschi refrigerati,

Intelligent Packaging



Le forme di **intelligent packaging** più diffuse commercialmente sono sicuramente quelle rappresentate dagli indicatori di temperatura (TI) e gli indicatori integratori tempo-temperatura (TTI).

TTI - vengono applicati sulla superficie esterna delle confezioni di cui indicano la storia termica.

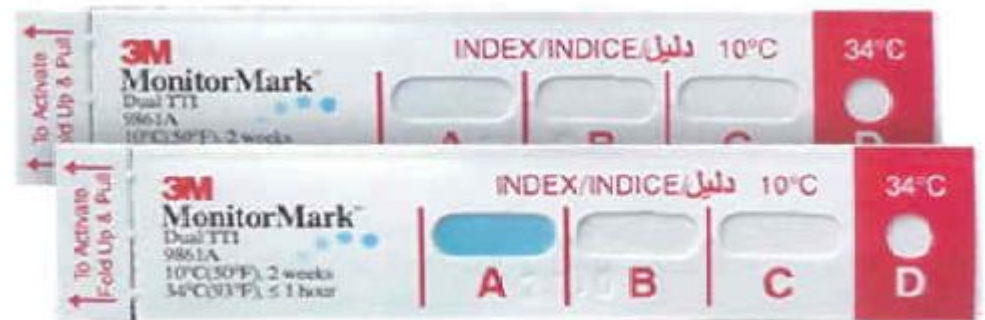
La loro risposta è associata al cambiamento di colore di una parte sensibile e può essere correlata all'evoluzione della qualità del prodotto confezionata, se la sensibilità termica (energia di attivazione) della più critica reazione di decadimento ha valori comparabili a quella del processo che determina il cambiamento di colore.

Intelligent Packaging

Alcuni TTI disponibili commercialmente

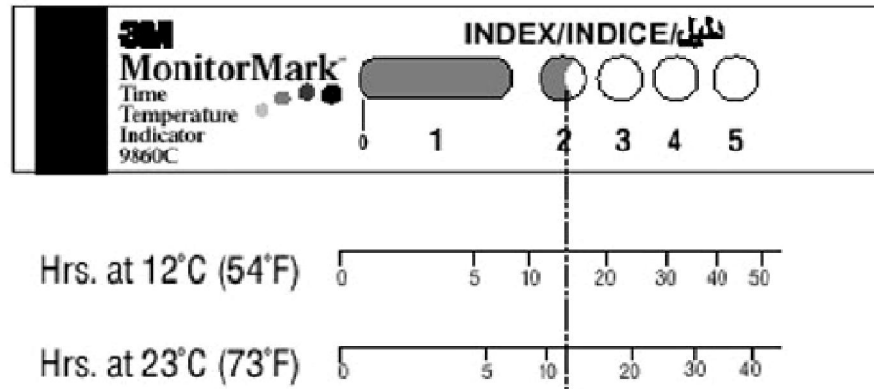
Produttore	Nome commerciale	Funzionamento
Lifelines Technology Inc. USA	Fresh-check	Un'etichetta circolare contiene nella porzione centrale un polimero acetilenico che cambia colore inscurendosi. Ne esistono tipi diversi con differenti sensibilità termiche.
3M Packaging System Div. USA	Monitor Mark	Un materiale assorbente è saturato con la soluzione di una sostanza diffondente (una miscela di esteri di acidi grassi, ftalati e coloranti) e agisce da serbatoio. Sull'assorbente è posto (isolato da una barriera impermeabile fino all'attivazione) un sottile tubo poroso entro il quale può diffondere la sostanza colorata. L'avanzamento del pigmento può essere correlato alla modificazione qualitativa del prodotto.
I-Point AB - Svezia	I-Point	Sono costituiti da un'etichetta autoadesiva divisa in due parti: la prima contiene una soluzione enzimatica (lipasi), la seconda un substrato lipidico ed un indicatore di pH. Dopo l'attivazione, al procedere della reazione, il substrato lipidico viene idrolizzato e la variazione di pH viene evidenziata da un viraggio del colore in 4 intervalli che corrispondono a differenti soglie di tolleranza.

Intelligent Packaging



3M™ MonitorMark™ Time Temperature Indicator.

Typical
Response
Card



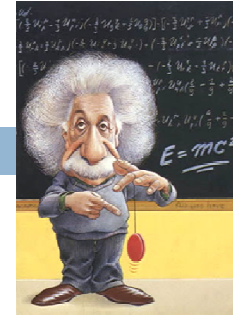
The above illustration shows how to use the runout indexes on this card to estimate the maximum amount of time a product has spent above the threshold temperature.

These indexes provide a general guideline to exposure at a constant temperature and should be used in combination with a general knowledge of the exposure conditions to estimate time/temperature exposures.

The indicators monitor temperature exposure, not product quality. Their purpose is to signal when product quality should be checked.

Each box of MonitorMark time temperature indicators includes a response card.

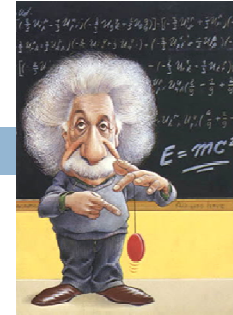
Intelligent Packaging



Gli ***indicatori di ossigeno***, generalmente, sfruttano indicatori di ossido riduzione e variano il loro colore per effetto di reazioni di chimiche ed enzimatiche che coinvolgono l'ossigeno; vengono impiegati in forma di tavolette, compresse o strisce da inserire nelle confezioni.

Gli ***indicatori di CO₂***: sono impiegati, in genere, in quelle forme di condizionamento che prevedono discrete concentrazioni di questo gas, per segnalarne un difetto sotto la concentrazione minima utile o anche come indicatori di integrità. Il loro funzionamento, per lo più, è basato sul cambiamento di colore di indicatori acido-base.

Intelligent Packaging



Gli ***indicatori di crescita microbica***: rappresentano le soluzioni più innovative e recenti.

Un esempio è costituito dagli indicatori di H_2S che si può liberare da molti prodotti di origine animale durante la conservazione. L'idrogeno solforato reagisce con un pigmento (mioglobina) immobilizzato su di un apposito supporto permeabile.

Altri metaboliti potenzialmente rivelabili sono l'acido acetico, la trimetilammina e l'ammoniaca, sostanze volatili che si originano per proliferazione microbica. In alcuni casi la crescita di microrganismi è rivelabile anche dal cambiamento di composizione dello spazio di testa che può essere segnalato da indicatori di ossido-riduzione.

MATERIALI – I METALLI

I metalli impiegati per produrre imballaggi alimentari sono:

l'alluminio, l'acciaio inossidabile e gli acciai rivestiti;

questi ultimi sono leghe ferrose ricoperti, prevalentemente, di ossidi di stagno o cromo i quali dunque rappresentano altri due metalli di una certa importanza per il settore del packaging.

Saltuariamente anche il **rame e la ghisa** (lega ferrosa ad alto tenore di carbonio) vengono impiegati per la realizzazione di contenitori e recipienti.

Di recente un certo interesse circonda il **titanio** come possibile materiale per la costruzione di contenitori per alimenti.

MATERIALI – ALLUMINIO

U4



L'alluminio è, per abbondanza, il terzo elemento ed il primo metallo (rappresenta l' 8.8% della crosta terrestre), anche se in natura non si ritrova allo stato puro ma sotto forma di ossidi e silicati complessi;

E' il più recente tra i materiali usati per l'imballaggio. Il metallo puro (non passivato) non è un elemento particolarmente nobile e va, quindi, facilmente incontro a corrosione.

Tra i valori di pH 3.5 e 8, l'alluminio anodizzato **si trova nel cosiddetto stato di immunità, per la stabilità dello strato di ossidi (naturali o anodici) che gli garantisce una notevole inerzia nel contatto alimentare**; al di sopra e al di sotto questo intervallo, gli ossidi si sciolgono esponendo il metallo al rischio di corrosione.

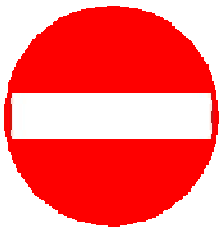
MATERIALI – ALLUMINIO

E' considerato il metallo leggero per eccellenza, avendo una massa volumica pari a 2.7 g/cm^3 .

E' un materiale duttile e malleabile (si può ridurre fino a spessori di 5-6 μm); fonde a 670°C e bolle a 2075°C ;

la conducibilità termica dell'alluminio è 13 volte maggiore di quella dell'acciaio inossidabile, 4 volte maggiore di quella dell'acciaio e 0.6 volte minore di quella del rame.

Gli impieghi nel settore dell'imballaggio sono molto diversificati e perciò si è soliti distinguere i manufatti di alluminio in "rigidi", "semi-rigidi" e "flessibili", questi ultimi prodotti ottenuti a partire da foglio sottile con spessore inferiore ai $200 \mu\text{m}$.



L'alluminio non è contemplato dalla legislazione sanitaria sugli oggetti a contatto con gli alimenti, anche se l'Unione Europea ha da molto tempo in programma di disciplinarne l'uso.

MATERIALI – ALLUMINIO

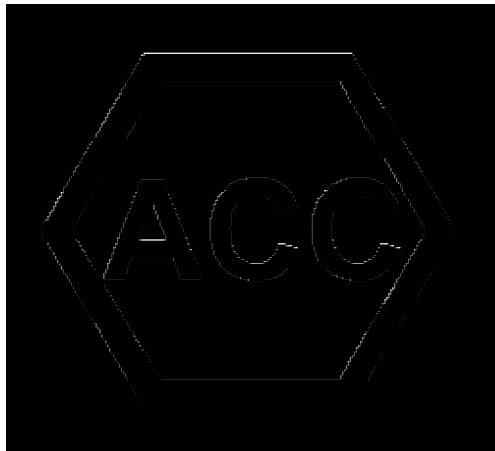
Gli imballaggi ed i **materiali di alluminio vengono utilizzati prevalentemente rivestiti di lacche sintetiche per evitarne la corrosione e renderlo facilmente termosaldabile** e sono piuttosto rari i casi in cui l'alluminio viene a diretto contatto con gli alimenti.

LEGA	COMPOSIZIONE	LIMITE DI ROTTURA	IMPIEGO
1050	Alluminio 99.5%	140 MPa	Foglio sottile per accoppiati,
1070	Alluminio 99.7%	140 MPa	Contenitori semirigidi, capsule a strappo
3105	all. + Mn 0.5% + Mg 0.5%	220-270 MPa	Barattoli
3004	all. + Mn 1.2% + Mg 1.0%	220-270 MPa	
5082	all. + Mg 4.5%	380 MPa	Aperture facilitate

In definitiva gli oggetti di alluminio devono soddisfare i criteri generali di idoneità (non alterare organoletticamente gli alimenti, né renderli pericolosi per la salute del consumatore) ma non sono sottoposti a limitazioni di impiego né a prove di cessione.

MATERIALI – BANDA STAGNATA

La banda stagnata è il più antico dei materiali metallici impiegati per il condizionamento alimentare, anche se la sua struttura attuale è parecchio diversa da quella delle prime bande stagnate prodotte fin dalla fine del 1600.



MATERIALI – BANDA STAGNATA

Per definizione **l'acciaio è una lega ferrosa a basso contenuto di carbonio (inferiore all'1.78%)**; a fronte di più che buone caratteristiche meccaniche, l'acciaio non presenta una sufficiente inerzia chimica per il contatto alimentare e viene normalmente protetto con diversi rivestimenti. I rivestimenti sono a base di ossidi di stagno, ossidi di cromo (di alluminio) e vernici. Il rivestimento non supera mai lo 0.5% dello spessore ma può valere anche più del 10% del costo finale.

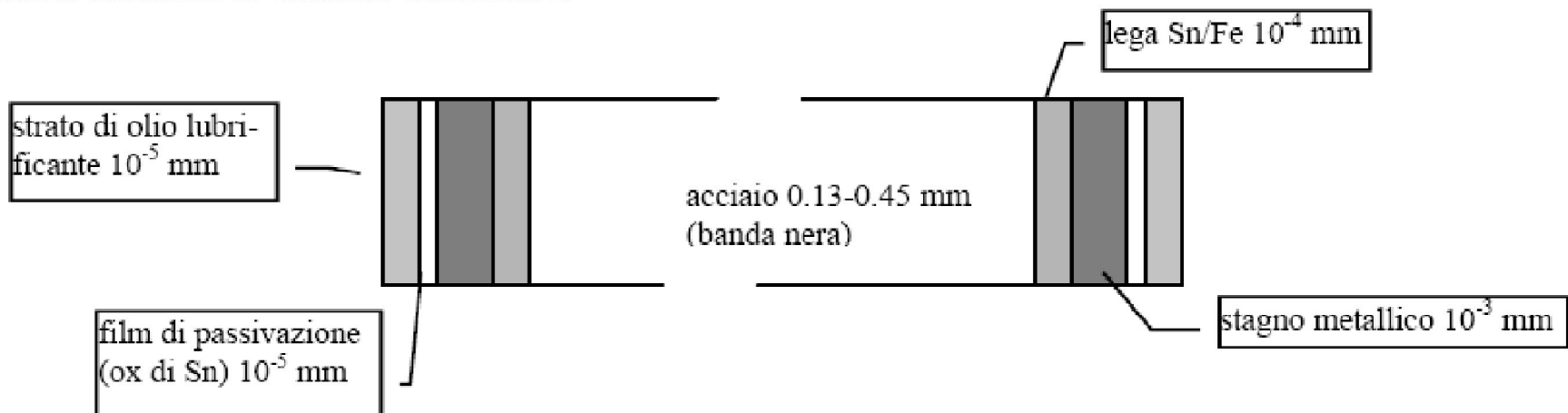
Composizione percentuale di acciai per bande

C	Mn	S	P	Si	Al
0.02-0.09	0.22-0.45	0.02-0.025	0.015	0.02	0.03-0.075

MATERIALI – BANDA STAGNATA

Il termine banda stagnata è generalmente riferito ad un lamierino di acciaio dolce (a basso tenore di carbonio) con spessore variabile tra 0.15 e 0.5 mm ottenuto per laminazione a freddo e/o a caldo, ricoperto di stagno (ossidi e metallo ridotto) per spessori variabili tra 0.4 e 2.5 μm su di entrambe le facce del materiale.

faccia destinata al contatto alimentare.



MATERIALI – BANDA CROMATA

La carenza di stagno a livello mondiale ed il notevole costo di questo metallo hanno portato allo sviluppo di altre forme di acciai rivestiti (dette bande non stagnate o tin free steel, TFS), la più importante delle quali è la banda cromata.

La **banda cromata** si forma per deposizione elettrolitica del metallo di passivazione (il cromo) cui seguono fasi di ossidazione e di stabilizzazione.

Lo strato protettivo è molto più sottile che nel caso della banda stagnata (fino a 50 volte) ma molto compatto e solidamente ancorato. La superficie della banda cromata risulta più facilmente verniciabile con lacche protettive si presenta più facilmente corrodibile in ambienti acidi ma più inerte in soluzioni neutre ed alcaline; non è saldabile con i tradizionali sistemi a lega stagno/piombo

MATERIALI – BANDA STAGNATA e BANDA CROMATA

Tutte gli acciai rivestiti hanno in comune un'elevata massa volumica (circa 8 g/cm³), un' ottima resistenza meccanica e termica e impieghi molto diversificati.

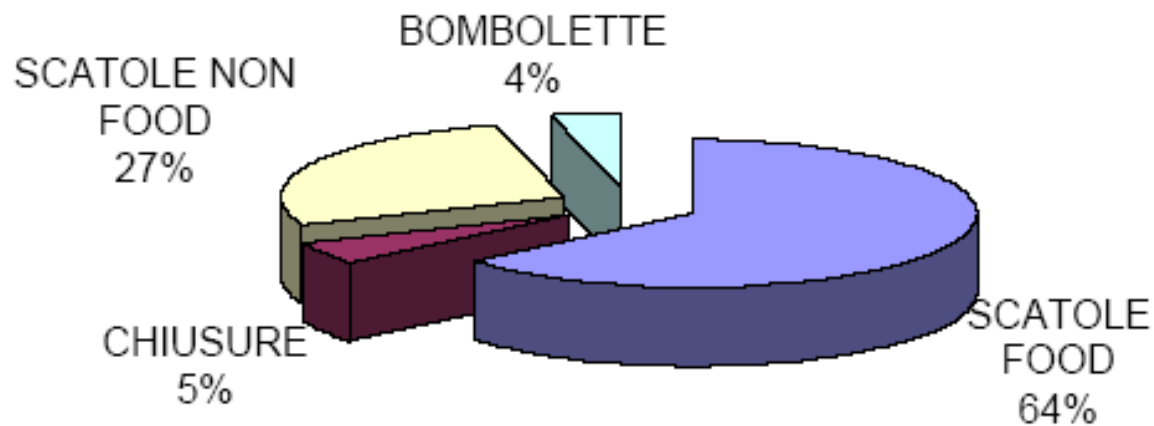
Tipologie degli imballaggi in banda stagnata e cromata.

DENOMINAZIONE	IMPIEGHI
OPEN TOP	Barattoli nudi o litografati, destinati a prodotti appertizzati.
GENERAL LINE	Barattoli e scatole litografate per prodotti che non richiedono sterilizzazione (caffè, olio, biscotti...).
BOMBOLE	corpi cilindrici litografati per prodotti aerosol.
TAPPI CORONA	accessori di chiusura a pressione, litografati
CAPSULE	accessori di chiusura a vite e a pressione, litografati o verniciati, per barattoli di vetro.

Sia la banda stagnata che quella cromata sono state disciplinate dalla legislazione sanitaria nazionale. Sono previste norme e limitazioni di impiego per gli acciai base, prove di migrazione globale per le lacche organiche di protezione e limiti di piombo totale negli alimenti condizionati in scatole saldate con lega stagno/piombo che variano da 0.2 a 3 ppm.

MATERIALI – BANDA STAGNATA e BANDA CROMATA

Ripartizione degli impieghi dell'acciaio nel settore del packaging



MATERIALI – ACCIAIO INOSSIDABILE

U4



MATERIALI – ACCIAIO INOSSIDABILE

U4

Gli **acciai inossidabili** sono leghe ferrose (Fe-C) che contengono almeno l'11% di cromo ed il C presente dallo 0.008 al 2%.

Se ne conoscono più di 80 tipi, diversi per struttura metallografica e composizione; solo una ventina sono autorizzati dalla legge nazionale al contatto alimentare.

Il più utilizzato è X₅CrNi₁₈ (C 0.05%, Cr 18%, Ni 10%)

L'acciaio inossidabile è un materiale utilizzato largamente nella fabbricazione di impianti per la preparazione e la trasformazione degli alimenti ma anche per il contenimento e lo stoccaggio, pochi veri e propri imballaggi (tutti a rendere) sono realizzati in acciaio inox visto il costo molto elevato ed il suo peso (massa volumica pari a 8 g/cm³).

Ha notevoli **doti di resistenza meccanica**, **alta resistenza e ottima conducibilità termica**, buona **resistenza alla corrosione** e **igienicità**.

MATERIALI – ACCIAIO INOSSIDABILE

U4

L'igienicità è posta in relazione alla bassa ritentività batterica, dovuta ad una superficie che offre poche possibilità di adesione al bio-film ed alla elevata rimuovibilità microbica che corrisponde alla facile sanitizzazione di un materiale molto resistente a qualsiasi detergente.

La legge sanitaria nazionale prescrive una lista positiva di acciai inox utilizzabili, il controllo della migrazione globale e limiti di migrazione specifica per il Cr^{3+} max 0.1 ppm e Ni.

MATERIALI – VETRO

Tra tutti i materiali di imballaggio il vetro è certamente il più antico, si ritiene infatti che il suo impiego risalga ad almeno 5000 anni fa, quando si cominciarono a lavorare, per ricavarne oggetti utili, blocchi di vetro naturale di origine vulcanica (ossidiana); la tecnica di fusione della sabbia e di lavorazione del materiale fuso fu introdotta già nel 1000 a.c. e nel 200 d.c. si incominciò a soffiare il vetro per produrre corpi cavi per i più svariati impieghi.

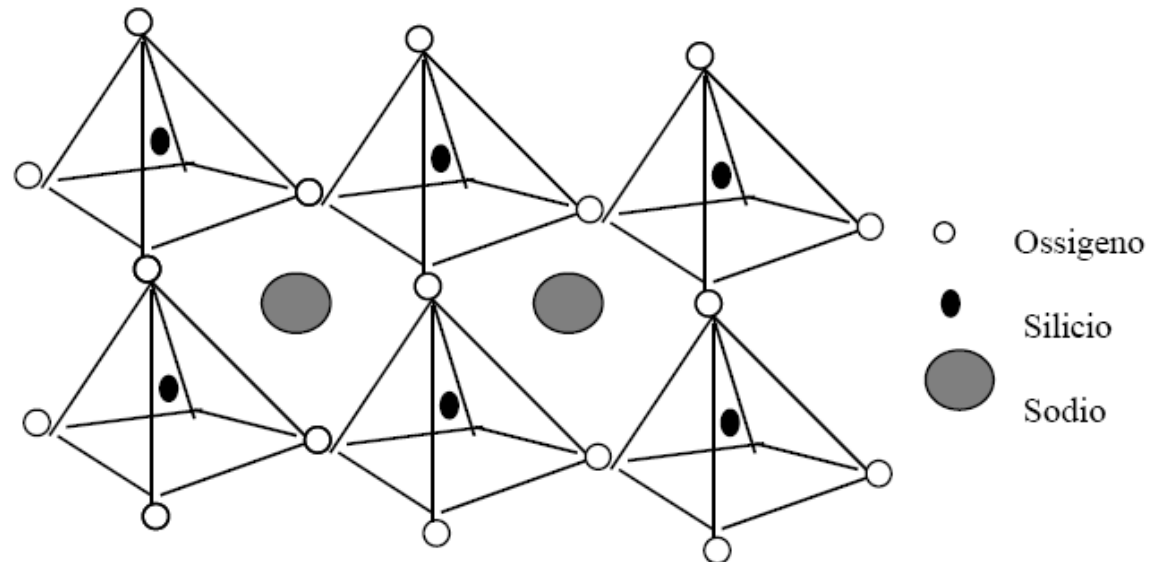


MATERIALI – VETRO

U4

Il vetro è un materiale ceramico (un solido inorganico, non metallico), un liquido super-raffreddato, solido, amorfo, prodotto per fusione e raffreddato senza cristallizzazione.

Il costituente fondamentale è il silicato (SiO_2) amorfo; la sua struttura è una successione aperiodica e disordinata di molecole tetraedriche che hanno al centro un atomo di silicio e 4 atomi di ossigeno ai vertici; atomi di Na, Mg, Ca, Ba e K si trovano negli interspazi tra un tetraedro e l'altro, influenzandone molto le caratteristiche generali.



MATERIALI – VETRO

U4

Costituente	Vetro Bianco	Vetro Ambra	Vetro Mezzo-Verde
SiO ₂	73.20	72.60	72.10
Na ₂ O	11.90	12.80	2.90
K ₂ O	0.46	1.01	0.87
CaO	11.20	11.10	9.80
MgO	1.70	0.23	1.74
BaO	0.02	-	-
TiO ₂	0.03	-	-
Al ₂ O ₃	1.17	1.81	1.93
Fe ₂ O ₃	0.05	0.34	0.37
Cr ₂ O ₃	-	0.002	0.17
SO ₃	0.18	0.08	0.09

MATERIALI – VETRO

Nella produzione del vetro si utilizzano coloranti e coadiuvanti che ne migliorano le caratteristiche tecnologiche nelle fasi di lavorazione oppure le caratteristiche estetiche.

Ingredienti e funzioni della miscela vetrificante.

INGREDIENTE	FUNZIONE
Silice (sabbia silicea)	VETRIFICANTE
An. borica	VETRIFICANTE
Rottame di vetro	VETRIFICANTE
Carbonato di sodio (soda)	FONDENTE
Carbonato di potassio	FONDENTE
Carbonato di calcio (dolomite)	STABILIZZANTE
Carbonato di magnesio (dolomite)	STABILIZZANTE
Carbonato di bario	STABILIZZANTE
Nitrati	AFFINANTE
Ossidi metallici	DECOLORANTE
Ossidi metallici	COLORANTE
Rottame di vetro	RISPARMIO ENERGETICO

MATERIALI – VETRO

U4

Il vetro ha una massa volumica di 2.2-2.7 (g/cm³).

E' un materiale tipicamente fragile, privo di comportamento plastico, si rompe durante la deformazione elastica dando luogo, come tutti i materiali ceramici, alla cosiddetta "frattura fragile".

Il vetro è il materiale con il coefficiente di espansione termica più basso ed è riciclabile indefinitamente per fusione e raffreddamento.

La trasparenza del vetro è determinata dalla sua struttura amorfa e dalla natura chimica dei suoi componenti. La trasmissione della luce attraverso il vetro è parzialmente limitata da fenomeni di riflessione sulla superficie, dall'assorbimento della silice nel profondo UV (150 nm) e nel medio infrarosso (6000 nm) e, nel campo del visibile, dalla presenza di costituenti inorganici, aggiunti ad arte o presenti come contaminanti delle materie prime.

MATERIALI – VETRO

U4

Pur avendo una notevolissima inerzia chimica (solo l'acido fluoridrico e soluzioni alcaline molto concentrate lo possono degradare significativamente), anche il vetro è soggetto ad interazioni con i prodotti con cui viene a contatto.

Il **sodio** presente nel reticolo amorfo del vetro non è legato fortemente alla struttura è può essere rilasciato se il vetro è soggetto al cosiddetto attacco acido; questo corrisponde ad un scambio ionico tra idrogeno e ioni alcalini (Na, K).

Molto più pericoloso è l'attacco alcalino perché comporta la distruzione del reticolo e quindi il rilascio di silicati ed è accelerato dalla temperatura.

La legge sanitaria italiana (D.M. 21.3.1973) autorizza a contatto con gli alimenti tre categorie di vetro per ciascuna delle quali sono previste diverse forme di controllo della migrazione globale ed, in un caso, anche di quella specifica per il piombo.

MATERIALI – VETRO

Categorie di vetro ammesse dalla legge per il contatto alimentare.

Categoria	Composizione	Condizioni di impiego	Migrazione globale (MG) e specifica (MS)
VETRO "A"	Vetro borosilicato e sodico calcico, incolore o colorato	In qualsiasi condizione di contatto compresa la sterilizzazione	MG In acqua distillata a 120 °C per 30 minuti (50 ppm)
VETRO "B"	Vetro sodico calcico anche opacizzato	Per contenitori e vasellame da utilizzare al disotto di 80°C	MG In acqua distillata a 80 °C per 2 ore (50 ppm)
VETRO "C"	Vetro al piombo	Per vasellame e bicchieri, per contatto breve e ripetuto	MG sul terzo attacco in acqua distillata a 40°C per 24 ore (50 ppm) MS sul terzo attacco con ac. Acetico al 3% a 40°C per 24 ore (0.3 ppm di Pb)

MATERIALI – CERAMICA

Il termine “ceramica” indica i materiali ottenuti per cottura di specifiche argille, quali ad esempio laterizi, maioliche, gres, terraglie, porcellane, faenze; si tratta, in ogni caso, di materiali ceramici, cioè materiali inorganici non metallici.

La presenza di questi materiali tra gli oggetti destinati al contatto con gli alimenti è limitata a contenitori per liquidi e con caratteristiche di decoro o stoviglie.



I materiali ceramici sono stati regolati in Italia fin dal 1962 per il rischio di una contaminazione di Pb da parte degli smalti e delle vernici di rivestimento degli oggetti di ceramica e porcellana.

Nel 1984, poi, anche la EU ha emanato disposizioni specifiche per gli oggetti di ceramica, imponendo dei **limiti di migrazione specifica per il piombo e per il cadmio che sono stati recepiti dalla legislazione nazionale.**

MATERIALI – CELLULOSA

U4

La fibra cellulosica è una struttura eterogenea, costituita da cellulosa, emicellulose (polimeri di pentosani) e lignina, molecola aromatica ad alto grado di polimerizzazione e con catene tridimensionali molto ramificate, che rappresenta il componente strutturale e cementante delle fibre vegetali.



La **cellulosa**, il componente più abbondante delle fibre e l'unico con una struttura cristallina, è il polimero lineare del β -D(+)-glucopiranosio legato in posizione 1-4 attraverso un legame glucosidico.

Il suo grado di polimerizzazione (numero di unità fondamentali legate) è nell'ordine di 10^4 , cui può corrispondere un peso molecolare molto elevato di circa 1.62×10^6 Da.

Caratteristiche delle principali fibre cellulosiche utilizzate nella fabbricazione di carta e cartone.

Componente	legno di conifera	legno di latifoglia
Cellulosa (%)	44	44
Emicellulosa (%)	27	35
Lignina (%)	29	21
Massa volumica (g/cm ³)	0.35	0.60
Volume % della fibra	93	50
Lunghezza della fibra (mm)	3.5	1.3
Diametro (mm)	0.035	0.015

U4

Materie prime non fibrose utilizzate nella fabbricazione di carta e cartone.

Funzione	Materia prima
Cariche minerali	caolino, carbonato di calcio, biossido di titanio, talco.
Collatura interna	colofonia, amido, carbossimetilcellulosa, cere, resine modificate.
Coloranti	coloranti, pigmenti, imbiancanti ottici ottici (sostanze fluorescenti che rendono ingannevolmente più bianco il colore della carta: sono vietate per le carte a contatto con gli alimenti).
Additivi per resistenza a secco	amidi, gomme, poliacrilammide, lattici.
Additivi per resistenza ad umido	resine urea-formaldeide, melamina-formaldeide, poliammidi.
Additivi specifici e coadiuvanti	ammorbidenti, indurenti, ritardanti di fiamma, biocidi, flocculanti, antischiuma, drenanti.

MATERIALI – CELLULOSA

Operazione fondamentale nella preparazione della "pasta di carta" è la liberazione delle fibre cellulosiche dalle altre sostanze presenti (soprattutto lignina); per realizzarla si fa uso di sistemi meccanici, termici o chimici (sia acidi che basici) e di sistemi misti e le caratteristiche del materiale cellulosico finale (colore e resistenza meccanica soprattutto) dipendono in larga misura dal grado di purezza della cellulosa e dalle dimensioni delle fibre, maggiore è la lunghezza migliori sono le caratteristiche meccaniche (le carte riciclate presentano fibre corte e deboli a causa dei processi di riciclaggio).

Processi di produzione della "pasta di carta".

Tipo di processo	Resa %	Caratteristiche della carta
Meccanico	95	economica, debole, ricca di lignina
Termo-meccanico	85-90	idem
Chimico alcalino	50-55	forte, resistente, scura
Chimico acido	40-50	meno forte, più bianca
Chimico-termo-meccanico	85-88	varie
Semichimico	65-85	varie

MATERIALI – CELLULOSA

la quantità di fibre depositata per unità di superficie stabilisce la cosiddetta "Grammatura, G" (g/m^2) che rappresenta anche il criterio per discriminare le carte dai cartoni:

secondo una norma ISO, infatti, il cartone (paperboard o board) è il materiale che ha una grammatura di almeno 250 g/m^2 .

Materiale	Criterio	Fonte
Carta	$G < 150$	Consuetudine italiana
Cartoncino	$150 > G < 400$	Consuetudine italiana
Cartone	$G > 400$	Consuetudine italiana
Cartoncino e cartone	$G > 225$	Consuetudine italiana
Cartoncino e cartone	$G > 200$	Consuetudine italiana
Cartone (paperboard)	$l > 0.25 \text{ mm}$	Norma ASTM (USA)
Paperboard or Board	$G > 250$	Norma ISO
Board	$G > 220 - l > 0.25 \text{ mm}$	Norma BS (UK)



Caratteristiche positive di questi materiali sono:

- la flessibilità di assemblaggio in contenitori di diverso tipo e forma,
- i costi contenuti,
- la facilità di stampa,
- la leggerezza (circa 0.7 g/cm³ di massa volumica), la riciclabilità
- la biodegradabilità.



Per contro qualsiasi materiale cellulosico ha:

- barriera insignificante al passaggio di gas e vapori (non si può parlare di permeabilità in quanto la trasmissione avviene attraverso le discontinuità dell'intreccio fibroso),
- scarsa resistenza all'umido (l'acqua dissolve i legami a idrogeno che legano una catena di cellulosa all'altra e le fibre tra di loro),
- debolezza meccanica;
- facile bio-deteriorabilità.

MATERIALI – CELLULOSA

U4

Il contatto delle carte con gli alimenti è disciplinato solo a livello nazionale, attraverso le norme relative ai costituenti delle carte e dei cartoni (DM del 1973 e successivi aggiornamenti):

- materie prime fibrose: minimo 75% di materia cellulosica per alimenti per i quali è prevista prova di migrazione, minimo 60% per alimenti per i quali non è prevista prova di migrazione; massimo 20% di materie prime cellulosiche vegetali per materie prime sintetiche;
- sostanze di carica: (CaCO_3 , MgCO_3 , SiO_2 , AlSiO_x , TiO_2 , ecc..) polveri che danno consistenza ed omogeneità, minimo 10% se è prevista prova di migrazione, minimo 25% se non è prevista prova di migrazione;
- sostanze ausiliarie: le resine ureiche per impermeabilizzare, amido, caseina per diminuire l'igroscopicità, cera, paraffine, alcool polivinilico massimo 15% (10% solubili, 5% insolubili).

MATERIALI – CARTE SPECIALI

CARTA PERGAMENA:

carta di pura cellulosa, resa impermeabile ai grassi e resistente ad umido per trattamento a freddo con acido solforico concentrato (65-70% per 10 s a 10°C): è più resistente quando è bagnata rispetto a quando è secca. Durante il trattamento lo strato esterno delle fibre rigonfia e la cellulosa si idrolizza parzialmente formando una massa gelatinosa che salda le fibre. Il supporto da pergamenare non è "collato" (additivato con agenti collanti), è molto soffice e poroso, tipo una carta assorbente.

CARTA SURROGATO PERGAMENA (greaseproof):

tipo di carta grassa trasparente o semitrasparente (sfibrillatura molto accentuata, raffinazione molto prolungata) poco porosa e resistente ai grassi ma non ad umido. Tipo di carta da banco.

MATERIALI – CARTE SPECIALI

CARTA "PERGAMIN" (pergamino):

carta fortemente calandrata a caldo, vale a dire pressata tra due cilindri metallici riscaldati che ruotano contrapposti (calandre). Si ottiene una struttura amorfa quasi trasparente per azione meccanico-termica la quale permette di disaggregare il reticolo fibroso (carta oleata). Ne risulta una carta liscia e lucida, semi trasparente, molto utilizzata come carta da banco (per avvolgimenti estemporanei), abbastanza resistente ai grassi e alla temperatura, impiegata anche per realizzare pirottini, sacchetti, ecc.

CARTA IMPERMEABILE:

carta impregnata (rivestita o accoppiata) di sostanze idrofobe. Carta politenata, paraffinata. Tipo di carta da banco.

CARTA UMIDORESISTENTE:

carta che mantiene una resistenza apprezzabile anche quando è satura d'acqua. La resistenza è ottenuta trattando l'impasto con sostanze adatte, come resine poliammidiche modificate con epicloridrina. Tipo di carta da banco, per etichette, per tovaglioli, ecc.

MATERIALI – CARTE SPECIALI

CARTE SPECIALI, trattate con emulsioni fluorurate:

emulsioni polimeriche fluorurate, dispersibili in acqua (per esempio i prodotti "SCOTCHBAN", 3M) migliorano le caratteristiche di resistenza chimica dei materiali cellulosici (carte, cartoncini, cartoni). Sono diffusi tipi che conferiscono resistenza a oli e grassi ed altri che conferiscono resistenza ad oli, grassi e tensioattivi e repellenza ad acqua ed alcool. In genere sono applicabili come additivi interni e come rivestimenti esterni; vengono utilizzati per imballaggi di snack, margarine, contenitori per fast food, vassoi per prodotti da forno, pet-food, prodotti chimici.

MATERIALI – PLASTICA

U4

Contenitori	Materie plastiche
Bicchieri, vaschette	PVC, PP, HDPE, PS
Vassoi	PS, PE
Bottiglie semirigide	LDPE, HDPE
Bottiglie rigide	HDPE, PP, PVC, PET
Bottiglie trasparenti	PVC, PET
Taniche	HDPE, LDPE
Fusti	HDPE
Cassette monouso	PP, PS
Casse e cassette	PP, HDPE
Film estensibili	LDPE, PVC
Film per avvolgimento	PVC, LDPE, HDPE, PP
Film per accoppiati	PP, PET, PA, LDPE, HDPE
Rivestimenti (Coatings)	LDPE, PP, PVDC
Sacchetti	LDPE, PP, HDPE
Sacchi	PVC, LDPE, HDPE



MATERIALI – PLASTICA



Poichè esistono moltissime materie plastiche diverse e queste hanno proprietà assai differenti, è comune impiegare vari criteri di classificazione che fanno riferimento alle loro principali caratteristiche chimico-fisiche o strutturali, per indicarle e descriverle.

Alcuni criteri di classificazione delle materie plastiche:

- Natura delle materie prime (m. p. naturali, sintetiche e parzialmente sintetiche)
- Meccanismo di polimerizzazione (addizione, condensazione)
- Tatticità (m. p. isotattiche, attattiche, sindiotattiche)
- Peso molecolare (polimeri mono e polidispersi)
- Comportamento al calore (termoplastiche e termoindurenti)
- Organizzazione strutturale (m. p. amorfe, cristalline, semicristalline)
- Temperatura di transizione vetrosa (polimeri gommosi e vetrosi)
- Natura delle unità fondamentali (omo e copolimeri, miscele e leghe)

Materie plastiche naturali e sintetiche - Gomma lacca, ambra, guttaperca, ebanite sono alcuni esempi (i più famosi) di polimeri di origine naturale che hanno trovato nel tempo utilissimi impieghi, spesso anche a contatto con gli alimenti.

Notevole diffusione hanno avuto (ed in parte hanno ancora) anche materie plastiche ottenute modificando per via chimica alcuni polimeri naturali ed ottenendo polimeri parzialmente sintetici come la galalite (dalla caseina e formaldeide), la parkesite (modificazione del nitrato di cellulosa), la celluloide (nitrato di cellulosa modificato con canfora) e molte altre cellulose modificate (acetato, nitrato, propionato e butirrato di cellulosa).



Polimeri di addizione e di condensazione :

Quando il monomero possiede una insaturazione, il tipico meccanismo di polimerizzazione è quello di addizione sul doppio legame. Per effetto di un catalizzatore o delle condizioni di temperatura e pressione, il doppio legame si apre consentendo di legare altri monomeri in una successione che porta rapidamente a pesi molecolari molto elevati.

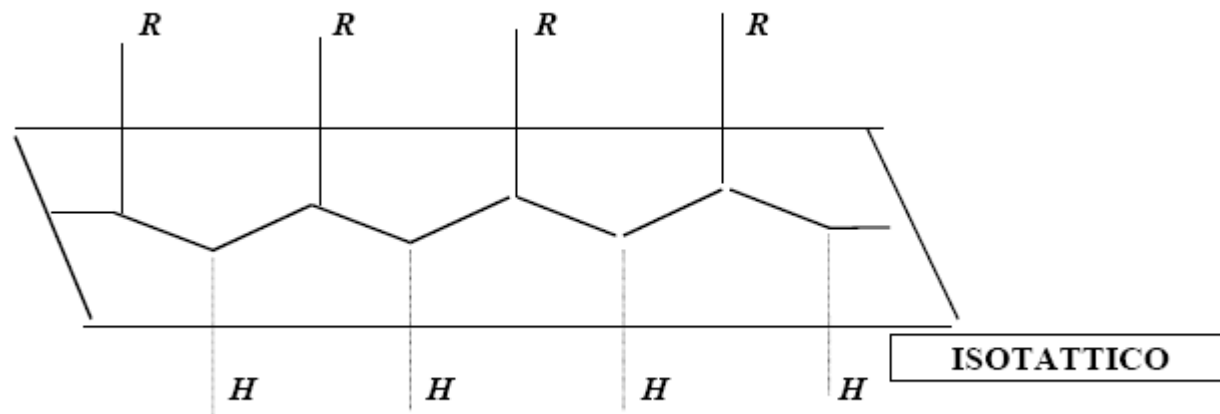


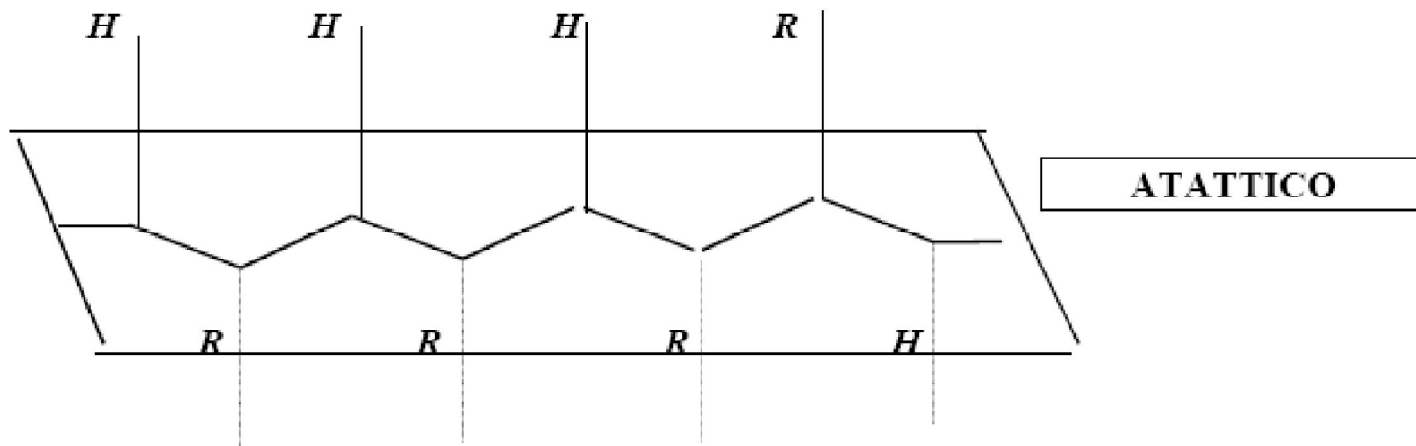
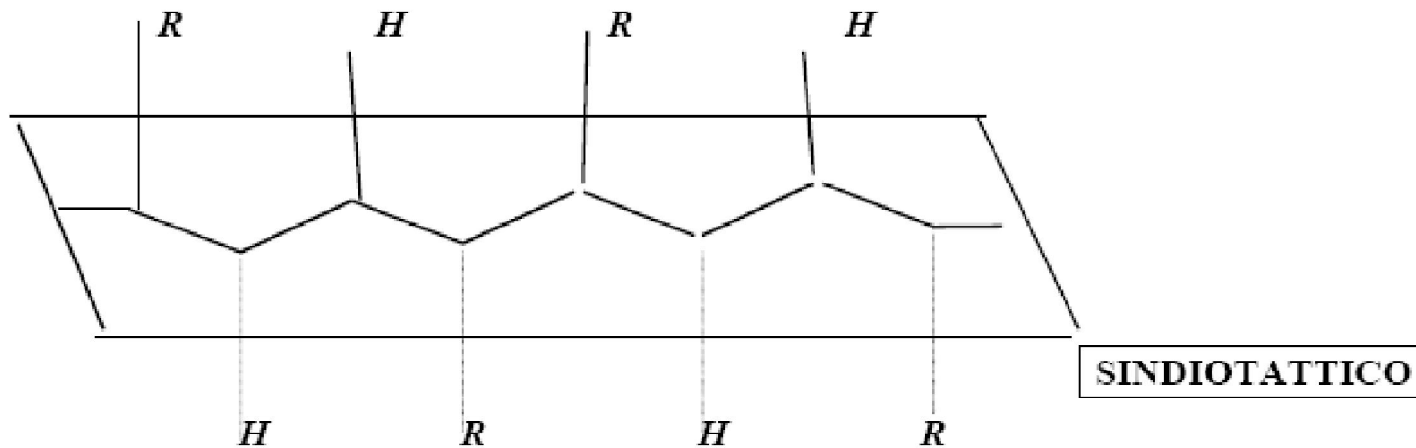
I polimeri di condensazione sono quelli ottenuti quando due specie chimiche, liberando una molecola a basso peso molecolare (tipicamente una molecola d'acqua), reagiscono tra di loro a formare il monomero. Le poliammidi ed i poliesteri sono i più classici esempi di polimeri per condensazione.



Tatticità

Per i polimeri ottenuti per addizione è in genere possibile un controllo stereochimico della disposizione spaziale dei residui adiacenti al doppio legame. Se questa è di tipo casuale si parla di polimeri **atattici**, se i sostituenti si dispongono su un unico lato delle catene macromolecolari che si vanno formando, i polimeri si definiscono **isotattici**, se infine la disposizione è regolarmente alternata sopra e sotto il piano della catena, si parla di polimeri **sindiotattici**.





Polimeri monodispersi e polidispersi

Il numero di unità monomeriche che costituisce una singola macromolecola è definito grado di polimerizzazione.

Quando questo numero è basso (10- 20) il polimero non ha consistenza e si presenta in genere liquido; ad un grado di polimerizzazione di circa 1000 il polimero è già un solido concreto ma è comune che i polimeri siano costituiti da 100.000 o più unità monomeriche.

E' molto raro che tutte le macromolecole abbiano lo stesso grado di polimerizzazione (si parla in questo caso di polimeri monodispersi) mentre è piuttosto comune che le molecole polimeriche prodotte abbiano dimensioni molto variabili.

Tutte le caratteristiche finali dei polimeri risultano molto influenzate dalla distribuzione dei pesi molecolari che, pertanto, è un importante indice di caratterizzazione dei polimeri polidispersi.



Polimeri termoplastici e termoindurenti

I primi sono caratterizzati da catene polimeriche lineari e prive di insaturazioni; riscaldati essi rammolliscono e fondono ad una temperatura cui corrisponde la massima libertà di movimento per le loro macromolecole. Questo comportamento è reversibile e, pertanto, i polimeri termoplastici possono essere facilmente modellati a caldo.

Praticamente tutte le plastiche utilizzate per l'imballaggio hanno natura termoplastica.

I polimeri termoindurenti sono caratterizzati da catene insature e da una struttura reticolare che esse assumono al momento della produzione; un eventuale riscaldamento ha l'effetto di rompere i legami crociati che stabilizzano la loro struttura, provocandone un'alterazione irreversibile. I

polimeri termoindurenti sono molto più rigidi e robusti di quelli termoplastici; i loro impieghi di packaging sono rari e si limitano ad alcuni accessori di chiusura e ad alcune lacche di protezione interna delle scatole metalliche.



Polimeri cristallini e semicristallini

L'organizzazione nello spazio delle macromolecole polimeriche è, per lo più, di tipo amorfo: una disposizione disordinata di macromolecole aggrovigliate senza alcuna simmetria.

La struttura amorfa è tipica dello stato fuso, tuttavia, controllando la velocità di raffreddamento o intervenendo con appositi promotori, molte materie plastiche solidificano in forma parzialmente cristallina per l'allineamento e/o l'impaccamento delle loro macromolecole.

MATERIALI – PLASTICA

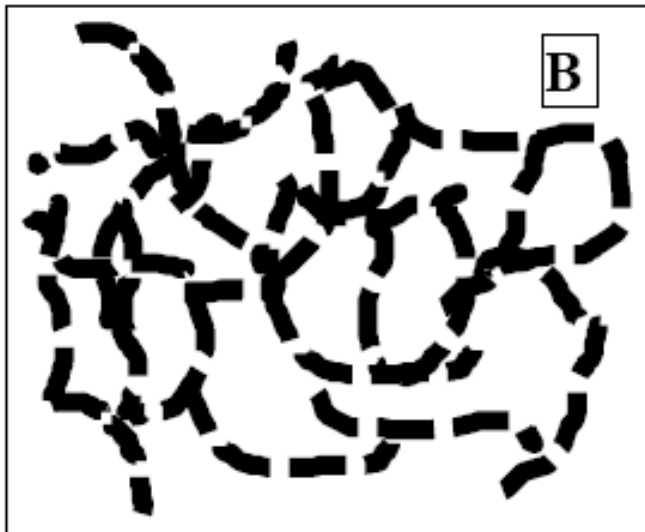
U4



A) Polimeri termoplastici cristallini: catene disposte a falde e a pacchetto a formare "cristalliti" e "sferuliti".

B) Polimeri termoindurenti: struttura reticolare, molecole a catena ramificata, amorfe, con estesi legami crociati e molte insaturazioni.

C) Polimeri termoplastici amorfi: lunghe catene poco ramificate e disposte casualmente anche in modo molto aggrovigliato.



Temperatura di Transizione vetrosa

Molte caratteristiche fisiche e chimico-fisiche dei polimeri dipendono dalla temperatura di transizione vetrosa (T_g): quando si trovano al di sotto di questa temperatura i polimeri hanno un comportamento definito vetroso cui corrispondono, in genere, basse permeabilità e elevata fragilità mentre al di sopra sono allo stato cosiddetto gommoso ed hanno più alte velocità di diffusione e maggiore tenacità.

La T_g è determinata dalla forza dei legami intermolecolari e dalla flessibilità e lunghezza delle catene ed, in relazione alla temperatura ambiente, consente di definire le materie plastiche come gommose o vetrose e spiegarne molti comportamenti.

POLIMERO	Fusione (°C)	Transizione vetrosa (°C)
Poliacrilonitrile (PAN)	317	104
Poliammide (PA6.6)	265	50
Policarbonato	220	150
Polistirene isotattico (PS)	240	75-100
Poliestere (PET)	267	69
Polipropilene (PP)	176	-18
Cloruro di polivinile (PVC)	212	87
Polietilene (alta densità) (HDPE)	137	-55 / -125
Polietilene lineare, bassa densità (LLDPE)	98	-25



Omopolimeri e Copolimeri

Gli omopolimeri sono costituiti dalla successione continua (in catene lineari o ramificate) della stessa unità fondamentale (il monomero); i copolimeri sono ottenuti polimerizzando congiuntamente due o più monomeri (comonomeri).

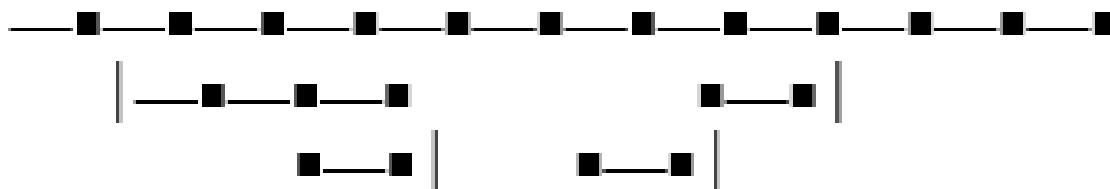
La presenza del comonomero, che ovviamente è controllabile in fase di produzione, induce spesso ramificazioni sulle catene lineari principali, influenzando parecchio la densità e tutte le proprietà del polimero finale.

MATERIALI – PLASTICA

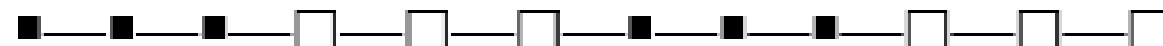
U4



Omopolimero lineare



Omopolimero ramificato



Copolimero a blocchi



Copolimero random



Copolimero alternato



SIMBOLI PER GLI OMOPOLIMERI

SIMBOLO	POLIMERO	SIMBOLO	POLIMERO	SIMBOLO	POL IMERO
CA	acetato di cellulosa	CAB	butirrato di cellulosa	CN	nitrato di cellulosa
EC	etil cellulosa	PA	poliammide	PAN	poliacrilonitrile
PB	polibutene -1	PBT	polibutentereftalato	PC	policarbonato
PE	polietilene	PEI	polieterimmide	PET	polietilentereftalato
PI	poliimmide	PMMA	polimetilmetacrilato	PMP	polimetilpentene
PP	polipropilene	PS	polistirene	PTFE	politetrafluoroetilene
PUR	poliuretano	PVAC	polivinilacetato	PVAL	polivinilalcol
PVC	polivinilcloruro	PVDC	polivinilidenecloruro	PVP	polivinipirrolidone
SI	silicone	SP	poliestere saturo	UP	poliestere insaturo
UF	ureaformaldeide				

SIMBOLI PER I COPOLIMERI

SIMBOLO	COPOLIMERO
A/B/S (ABS)	acrilonitrile, butadiene, stirene
E/EAK	etilene, etilacrilato
E/P	etilene, propilene
E/VAC (EVA)	etilene, vinilacetato
E/VAL (EVOH)	etilene, vinilalcol
S/B	stirene, butadiene
S/A (SAN)	stirene, acrilonitrile

SIMBOLI PER ALCUNE CARATTERISTICHE

SIMBOLO	SIGNIFICATO	SIMBOLO	SIGNIFICATO
C	clorurato	I	impatto
D	densità	L	lineare <i>oppure</i> basso
E	espanso <i>oppure</i> espandibile	M	medio <i>oppure</i> molecolare
F	flessibile, fluido	N	normale
H	alto	P	plastificato
W	peso	U	ultra <i>oppure</i> non plastificato
X	"crosslinked"		



CARATTERISTICHE DEI POLIMERI PIU' COMUNI

	LDPE	HDPE	PP	PVC plast..	PS	PET	PA6
Massa volumica (g/ml)	0.91 0.94	0.94 0.96	0.88 0.91	1.2-1.4	1.05-1.2	1.34-1.39	1.12
Temperatura di fusione (°C) o di transizione vetrosa (Tg)	106 - 124	125-135	160-176	172 -5 (Tg)	74-105 (Tg)	255 73 (Tg)	210
Resistenza alla rottura (MPa)	8-30	22-30	30-40	20-40	36-57	50-60	55-75
Allungamento alla rottura (%)	100	10	100	100	1	50	30-100
Permeabilità ossigeno, P _{O2} a 25 µm (ml/24h m ² bar)	7000	2800	2300	6000	3800	45	20-40
Trasmissione del vapor d'acqua, WVTR per 25µm (g/m ² 24h) C.T.	15-25	5	4-10	70 450	100 155	15-20	150-300

POLIMERI DI CONDENSAZIONE (PA)

SIMBOLO	SIGNIFICATO
PA 6	PA di ϵ -caprolattame
PA 66	PA di esametildiammina e acido adipico
PA 610	PA di esametildiammina e acido sebacico
PA 11	PA di 11 ω -aminoundecanoico
PA 12	PA di ω - dodecanolattame
PA 66/610	copolimero di esametildiammina, acido adipico e acido sebacico
PA 6/12	copolimero di ϵ -caprolattame e ω -odecanolattame

MATERIALI – PLASTICA Limiti di

U4

Migrazione globale e specifica

Nel caso dei recipienti sono previsti limiti di migrazione globale e limiti di migrazione specifica DM 21/3/73:

...“Salvo diverse indicazioni particolari riportate per i singoli materiali ed oggetti nel titolo II, i materiali e gli oggetti non devono cedere i loro costituenti ai prodotti alimentari o ai simulanti dei prodotti alimentari in quantità superiori a 8 mg per decimetro quadrato (mg/dm^2) di superficie del materiale o dell'oggetto (limite globale di migrazione)”...

MATERIALI – PLASTICA Limiti di

U4

Migrazione globale e specifica

...“Per la colorazione degli oggetti di materie plastiche si possono utilizzare tutti i coloranti purché essi non vengano ceduti all'alimento e non contengano metalli in quantità superiori alle seguenti percentuali:

- * Piombo 0,01% solubile in HCl N/10*
- * Arsenico 0,005% solubile in HCl N/10*
- * Antimonio 0,05% solubile in HCl N/10*
- * Mercurio 0,005% solubile in HCl N/10*
- * Cadmio 0,01% solubile in HCl N/10*
- * Cromo 0,1% solubile in HCl N/10*
- * Selenio 0,01% solubile in HCl N/10*
- * Bario 0,01% solubile in HCl N/10*

Il tenore in ammine aromatiche primarie libere non deve essere superiore allo 0,05%. Il controllo della migrazione dei coloranti si effettua con le modalità indicate nella sezione 7 dell'Allegato IV”.