

Luciano Piergiovanni
Sara Limbo

Food packaging

Materiali, tecnologie
e qualità degli alimenti



food

 Springer

Food packaging

Luciano Piergiovanni Sara Limbo

Food packaging

Materiali, tecnologie e qualità degli alimenti

Luciano Piergiovanni
Dipartimento di Scienze e Tecnologie
Alimentari e Microbiologiche
Università degli Studi di Milano

Sara Limbo
Dipartimento di Scienze e Tecnologie
Alimentari e Microbiologiche
Università degli Studi di Milano

Si ringrazia **CSI S.p.A.** (Bollate, MI)
per il supporto offerto alla produzione
e alla diffusione di questo volume



ISBN 978-88-470-1456-5
DOI 10.1007/978-88-470-1457-2

e-ISBN 978-88-470-1457-2

Quest'opera è protetta dalla legge sul diritto d'autore e la sua riproduzione è ammessa solo ed esclusivamente nei limiti stabiliti dalla stessa. Le fotocopie per uso personale possono essere effettuate nei limiti del 15% di ciascun volume dietro pagamento alla SIAE del compenso previsto. Le riproduzioni per uso non personale e/o oltre il limite del 15% potranno avvenire solo a seguito di specifica autorizzazione rilasciata da AIDRO, Corso di Porta Romana 108, Milano 20122, e-mail segreteria@aidro.org e sito web www.aidro.org. Tutti i diritti, in particolare quelli relativi alla traduzione, alla ristampa, all'utilizzo di illustrazioni e tabelle, alla citazione orale, alla trasmissione radiofonica o televisiva, alla registrazione su microfilm o in database o alla riproduzione in qualsiasi altra forma (stampata o elettronica) rimangono riservati, anche nel caso di utilizzo parziale. La violazione delle norme comporta le sanzioni previste dalla legge.

Springer fa parte di Springer Science+Business Media
springer.com

© Springer-Verlag Italia 2010

L'utilizzo in questa pubblicazione di denominazioni generiche, nomi commerciali, marchi registrati, ecc., anche se non specificatamente identificati, non implica che tali denominazioni o marchi non siano protetti dalle relative leggi e regolamenti.

Responsabilità legale per i prodotti: l'editore non può garantire l'esattezza delle indicazioni sull'impiego e sui dosaggi dei prodotti menzionati nella presente opera. Il lettore dovrà, pertanto, verificare di volta in volta applicabilità e dosaggi, sulla base della normativa vigente e della bibliografia tecnica specifica.

Realizzazione editoriale: Scienzaperta S.r.l., Novate Milanese (MI)

Illustrazioni: Elena Montesi

Immagine di copertina: Mario Tedeschi

Copertina: Simona Colombo, Milano

Stampa: Grafiche Porpora, Segrate (MI)

Springer-Verlag Italia S.r.l., Via Decembrio 28, I-20137 Milano
Stampato in Italia

Prefazione

Per numerose e differenti ragioni, che sono sia sociali sia tecnologiche, la quantità di imballaggi e di materiali di confezionamento utilizzata nei Paesi più sviluppati è cresciuta enormemente negli ultimi 20-30 anni e, parallelamente, è aumentata di molto l'aspettativa di loro specifiche funzioni o prestazioni.

Di conseguenza, esistono oggi molti modi diversi di affrontare i temi di packaging e in particolare di food packaging. A buon diritto si occupano di materiali e tecniche di confezionamento i designer, attenti alle problematiche di comunicazione e marketing. Gli esperti di legislazione devono costantemente aggiornarsi su questi temi per le sempre più numerose norme e regole che riguardano i materiali a contatto con gli alimenti. La dimensione della produzione e dell'uso degli imballaggi è divenuta talmente grande che di loro si occupa chiunque abbia responsabilità nella gestione dei rifiuti e chi ha cuore lo sviluppo sostenibile delle produzioni industriali. Chi studia nuovi materiali e nuove tecnologie sa di trovare nel packaging straordinarie opportunità di applicazioni. Riconosciuto il ruolo strategico degli imballaggi nell'organizzazione della *supply chain*, il packaging è divenuto elemento fondamentale delle competenze di logistica.

Ciascuna di queste professionalità ha uno specifico punto di vista e una visione particolare delle "cose di packaging" e, a volte, persino un peculiare linguaggio tecnico.

Questo libro propone il punto di vista di quanti si occupano di salvaguardare ed estendere nel tempo la conservazione della qualità originale e la garanzia di sicurezza degli alimenti confezionati: il punto di vista dei tecnologi alimentari che si occupano di food packaging. Il volume è infatti, in primo luogo, rivolto agli studenti universitari dei corsi di Laurea in Scienze e Tecnologie Alimentari, Scienze e Tecnologie Agrarie e Scienze e Tecnologie della Ristorazione, che devono acquisire nel corso dei loro studi conoscenze, competenze e abilità relative all'ambito multidisciplinare del confezionamento di alimenti e bevande. Lo scopo dell'opera è però anche quello di rendere disponibile un testo di utilità più ampia e generale, indirizzato ai tecnici e agli operatori che nelle aziende di produzione di alimenti, o di imballaggi per alimenti, sono interessati a un approfondimento e a un aggiornamento scientifico-tecnologico nell'area.

Gli Autori insegnano questa materia da molti anni presso la Facoltà di Agraria dell'Università degli Studi di Milano, dove svolgono anche la loro attività di ricerca scientifica. La combinazione di esperienze didattiche e scientifiche in questo specialistico campo ha consentito di affrontare il complesso e articolato tema delle tecnologie di food packaging in modo aggiornato e approfondito per garantire agli studenti e ai docenti di tecnologie alimentari, così come a chiunque sia interessato alla materia, un efficace strumento di studio e di consultazione.

La prima parte fornisce elementi di scienze dei materiali, presentando le proprietà chimiche e fisiche che consentono una descrizione oggettiva di materiali e oggetti. Il fine è fornire competenze nelle attività di collaudo e caratterizzazione degli oggetti di packaging.

La seconda parte è dedicata alla descrizione delle tecniche e delle problematiche legate alla produzione dei materiali e, a partire da questi, degli oggetti destinati al contenimento di alimenti e bevande. Questa parte, molto ricca di illustrazioni e schemi, dovrebbe consentire di operare scelte consapevoli nella selezione delle numerose opzioni di packaging oggi disponibili.

Nella terza parte, dedicata alle operazioni e alle tecnologie di packaging, si descrivono sia le operazioni di riempimento sia le tecnologie più specificamente rivolte a estendere la conservazione della qualità alimentare dei prodotti alimentari confezionati.

La parte quarta, dedicata al tema della shelf life, presenta gli aspetti teorici e procedurali la cui conoscenza permette di ottimizzare la conservazione degli alimenti confezionati e prevederne la durabilità.

Infine, l'ultima parte del volume è interamente dedicata alla verifica dell'apprendimento, presentando quesiti, esercizi di calcolo e temi da svolgere per un accertamento della comprensione e delle competenze raggiunte.

Parafrasando un detto antico, quello che di food packaging si trova in queste pagine lo si può trovare in molti altri testi, ma quello che qui non c'è è ben difficile trovarlo altrove. A rendere questa opera ampia e aggiornata hanno indirettamente contribuito le molte persone (colleghi, professionisti, esperti e studenti) con le quali gli Autori hanno avuto l'opportunità di collaborare in questi anni e ai quali va un doveroso ringraziamento. Un ringraziamento non meno riconoscente va all'Editore e, in particolare, alla Dott.ssa Angela Tedesco, per il suo intelligente, paziente e attento lavoro di verifica e revisione.

Luciano Piergiovanni
Sara Limbo

Indice

1. Caratteri generali e terminologia	1
1.1 Terminologia	1
1.2 Finalità e caratteristiche del packaging	3
1.2.1 Contenimento	4
1.2.2 Protezione	5
1.2.3 Comunicazione	5
1.2.4 Servizio	5
1.2.5 Logistica	6
1.3 Statistiche di settore, nazionali e internazionali	6
Bibliografia	7
Parte I Proprietà e testing dei materiali per il packaging alimentare	9
2. Proprietà chimiche dei materiali di packaging	11
2.1 Struttura chimica e caratteristiche dei materiali	11
2.1.1 Costituenti atomici	11
2.1.2 Legami tra atomi	11
2.1.3 Legami molecolari	12
2.1.4 Organizzazione molecolare	13
2.2 Proprietà chimiche di interesse per i materiali di packaging	14
2.2.1 Resistenza agli oli e ai grassi	15
2.2.2 Resistenza allo stress cracking	16
2.2.3 Comportamento alla combustione	17
2.2.4 Biodegradabilità, biodeterioramento, biotossicità, formazione di biofilm	17
Bibliografia	20
3. Proprietà fisiche dei materiali di packaging (I): proprietà di superficie, termiche, meccaniche ed elettromagnetiche	21
3.1 Proprietà di superficie	21
3.1.1 Tensione superficiale, bagnabilità e adesività	21
3.1.2 Metodi di misura delle proprietà di superficie	24
3.1.3 Relazione tra angolo di contatto ed energia superficiale	28
3.1.4 Modificazione dell'energia superficiale	29
3.2 Proprietà termiche	30
3.2.1 Conducibilità termica	30

3.2.2	Capacità termica e calore specifico	31
3.2.3	Coefficienti di dilatazione termica	32
3.2.4	Intervallo utile di temperatura (intervallo di impiego)	33
3.2.5	Potere calorifico e contenuto energetico.....	34
3.2.6	Temperature di transizione.....	35
3.3	Proprietà meccaniche	39
3.3.1	Resistenza allo scorrimento (frizione)	39
3.3.2	Resistenza meccanica	40
3.3.3	Proprietà relative a sollecitazioni dinamiche	49
3.3.4	Proprietà ammortizzanti (<i>cushioning properties</i>)	51
3.4	Proprietà elettromagnetiche	53
3.4.1	Interazioni tra radiazioni elettromagnetiche e materia	56
3.4.2	Proprietà elettromagnetiche dei materiali di packaging nelle regioni dell'ultravioletto e del visibile	61
3.4.3	Comportamento di un materiale sottoposto a radiazione ionizzante	69
3.4.4	Comportamento di un materiale irraggiato con microonde.....	72
3.5	Densità e proprietà relative	74
3.5.1	Densità	74
3.5.2	Grammatura	74
	Bibliografia	75

4. Proprietà fisiche dei materiali di packaging (II):

	proprietà diffusionali	77
4.1	Permeazione di gas e vapori	77
4.1.1	Descrizione fenomenologica della permeazione	77
4.1.2	Descrizione quantitativa della permeazione.....	80
4.1.3	Fattori che influenzano la permeabilità.....	84
4.1.4	Coefficiente di permeabilità, permeabilità e velocità di trasmissione	90
4.1.5	Velocità di trasmissione del vapor d'acqua	91
4.1.6	Tecniche di misura della permeabilità ai gas	93
4.1.7	Tecniche di misura della permeabilità al vapor d'acqua	98
4.1.8	Permeabilità ai vapori organici dei film plastici.....	101
4.2	Migrazione e altri fenomeni di trasporto di massa.....	106
4.2.1	Fenomeni di interazione.....	106
4.2.2	Potenziali migranti.....	107
4.2.3	Meccanismi della migrazione	108
4.2.4	Modelli di previsione della migrazione.....	109
4.3	Idoneità alimentare e legislazione	116
4.3.1	Conformità di composizione.....	118
4.3.2	Migrazione globale	119
4.3.3	Migrazione specifica	120
4.3.4	Modalità di determinazione dei limiti OML e SML	121
4.3.5	Altri aspetti del controllo di idoneità alimentare	126
	Bibliografia	129

Parte II	Sistematica dei materiali e degli oggetti per il packaging alimentare	131
5.	Vetro e imballaggio in vetro	133
5.1	Struttura chimica del vetro	133
5.2	Produzione del vetro	137
5.3	Proprietà fisiche e chimiche del vetro	138
5.3.1	Proprietà meccaniche	138
5.3.2	Proprietà termiche	138
5.3.3	Proprietà ottiche	139
5.3.4	Reattività chimica	140
5.4	Tecnologie di produzione dei contenitori di vetro	141
5.4.1	Tecnica presso-soffio	141
5.4.2	Tecnica soffio-soffio	142
5.4.3	Ricottura (<i>annealing</i>)	143
5.4.4	Controllo di qualità	144
5.5	Tecniche di rafforzamento dei contenitori di vetro	144
5.6	Ceramiche e altre terre cotte	146
	Bibliografia	148
6.	Metalli e imballaggio metallico	149
6.1	Alluminio	149
6.1.1	Produzione e caratteristiche delle leghe di alluminio	150
6.1.2	Tecnologie di produzione dei manufatti di alluminio	153
6.2	Banda stagnata e altri acciai rivestiti	156
6.2.1	Produzione degli acciai e loro caratteristiche	157
6.2.2	Struttura, proprietà e produzione della banda stagnata	158
6.2.3	Struttura, proprietà e produzione della banda cromata	159
6.2.4	Altri acciai rivestiti	160
6.3	Acciai inossidabili	160
6.4	Contenitori di metallo	161
6.4.1	Tubetti deformabili	161
6.4.2	Contenitori per aerosol	162
6.4.3	Kegs (barilotti) in acciaio inossidabile	163
6.4.4	Fusti e barili	163
6.4.5	Barattoli e scatole metalliche	164
6.4.6	Aggraffatura dei fondelli (<i>double seaming</i>)	167
6.4.7	Rivestimenti protettivi interni	169
6.5	Corrosione dei metalli	170
	Bibliografia	173
7.	Materiali e imballaggi cellulosici	175
7.1	Struttura morfologica delle fibre cellulosiche	176
7.2	Struttura chimica delle fibre cellulosiche	177
7.2.1	Lignina	177
7.2.2	Emicellulose	179
7.2.3	Cellulosa	179

7.3	Carta e cartone.....	180
7.3.1	Materie prime per la produzione di carta e cartone.....	180
7.3.2	Tecnologie di produzione.....	182
7.3.3	Additivi impiegati nella produzione di carte e cartoni.....	189
7.3.4	Carte speciali.....	190
7.3.5	Proprietà della carta.....	190
7.4	Cartone ondulato.....	191
7.5	Cartone teso. Cartoncino patinato.....	194
7.6	Cellulosa modellata. Polpa di cellulosa.....	196
7.7	Cellophane. Cellulosa rigenerata.....	197
7.8	Buste e sacchetti di carta.....	198
7.9	Astucci pieghevoli.....	198
7.9.1	Fustellatura/cordonatura.....	199
7.9.2	Piegatura/incollatura.....	200
7.9.3	Tecniche di confezionamento.....	201
7.10	Scatole di cartone ondulato.....	202
	Bibliografia.....	203
8.	Materiali e imballaggi plastici.....	205
8.1	Generalità e dati economico-statistici.....	205
8.2	Struttura e proprietà delle materie plastiche.....	207
8.2.1	Natura delle materie prime.....	207
8.2.2	Meccanismo di polimerizzazione.....	207
8.2.3	Tatticità.....	208
8.2.4	Peso molecolare.....	209
8.2.5	Comportamento al calore.....	210
8.2.6	Temperatura di transizione vetrosa.....	211
8.2.7	Morfologia.....	212
8.2.8	Organizzazione strutturale.....	213
8.2.9	Miscela polimeriche (<i>blends</i>) e leghe polimeriche (<i>alloys</i>).....	213
8.3	Modificazioni strutturali delle materie plastiche.....	214
8.3.1	Orientazione.....	214
8.3.2	Termoretraibilità.....	215
8.4	Principali polimeri impiegati nel packaging alimentare.....	216
8.4.1	Polimeri più diffusi.....	216
8.4.2	Polimeri saldanti.....	219
8.4.3	Polimeri a elevata barriera ai gas.....	221
8.4.4	Polimeri meno comuni.....	223
8.5	Simboli e abbreviazioni dei polimeri e di alcune loro caratteristiche.....	224
8.6	Materiali di confezionamento e imballaggi di plastica.....	226
8.6.1	Additivi delle materie plastiche.....	226
8.6.2	Film o pellicole.....	226
8.6.3	Vaschette e corpi cavi stampati a iniezione.....	231
8.6.4	Vaschette e corpi cavi termoformati.....	232
8.6.5	Bottiglie e flaconi di plastica.....	234
8.7	Materie plastiche espanse.....	236
	Bibliografia.....	238

9. Materiali e imballaggi prodotti a partire da biopolimeri	239
9.1 Origine e definizione di biopolimero.....	240
9.1.1 Biopolimeri direttamente estratti da fonti naturali.....	241
9.1.2 Biopolimeri prodotti per sintesi chimica a partire da monomeri naturali.....	246
9.1.3 Biopolimeri prodotti direttamente da microrganismi.....	247
9.2 Proprietà dei materiali prodotti a partire da biopolimeri	249
9.2.1 Permeabilità ai gas.....	249
9.2.2 Proprietà termiche e meccaniche	252
9.2.3 Biodegradabilità e compostabilità.....	253
9.3 Processi di produzione di materiali e imballaggi biopolimerici	254
9.3.1 Film ottenuti per estrusione e per colata da soluzione	255
9.3.2 Contenitori ottenuti per termoformatura e per iniezione.....	256
9.3.3 Contenitori ottenuti da schiume	256
9.4 Aspetti legislativi per i biopolimeri.....	257
Bibliografia	257
10. Materiali e imballaggi flessibili compositi	259
10.1 Tecnologie di produzione di materiali complessi e multistrato.....	259
10.1.1 Modificazione superficiale delle pellicole	260
10.1.2 Rivestimento (<i>coating</i>)	261
10.1.3 Metallizzazione in alto vuoto	262
10.1.4 Laminazione/accoppiamento.....	264
10.2 Contenitori poliaccoppiati per liquidi	266
10.2.1 Contenitori in cartoncino poliaccoppiato da bobina	266
10.2.2 Contenitori preformati in cartoncino poliaccoppiato	267
10.3 Permeabilità delle strutture composite	269
10.4 Migrazione attraverso strutture multistrato	271
Bibliografia	273
Parte III Operazioni e tecnologie del packaging alimentare.....	275
11. Operazioni dell'imballaggio flessibile.....	277
11.1 Introduzione.....	277
11.2 Incarti e avvolgimenti.....	278
11.2.1 Confezionamento a pacchetto (<i>parcel wrapping</i>).....	279
11.2.2 Confezionamento con avvolgimento a piega (<i>bunch fold wrapping</i>)....	279
11.2.3 Confezionamento a doppio fiocco (<i>twist wrapping</i>).....	280
11.2.4 Confezionamento con film estensibile (<i>stretch wrapping</i>).....	280
11.3 Riempimento di preformati flessibili (<i>bagging</i>).....	281
11.4 Produzione, riempimento e chiusura degli imballaggi flessibili (<i>form fill seal</i>).....	284
11.4.1 Form fill seal orizzontale.....	284
11.4.2 Form fill seal verticale.....	286
11.5 Adesione e saldatura nella produzione di confezioni flessibili	287
11.5.1 Sistemi di saldatura a caldo.....	287

11.5.2	Sistemi di adesione a freddo	291
11.5.3	Sistemi di apertura delle saldature	293
11.5.4	Valutazione dell'efficienza delle saldature.....	293
	Bibliografia	296
12.	Operazioni di riempimento	297
12.1	Introduzione.....	297
12.2	Riempimento con liquidi e prodotti alimentari umidi	300
12.2.1	Riempimento a livello predeterminato.....	300
12.2.2	Riempimento a volume predeterminato.....	305
12.3	Riempimento con alimenti solidi	306
12.3.1	Riempimento per conteggio.....	307
12.3.2	Riempimento per volume	308
12.3.3	Riempimento ponderale	309
12.4	Sistemi e operazioni di chiusura per corpi cavi	309
12.4.1	Tipologie di chiusure	310
	Bibliografia	318
13.	Tecnologie di packaging per la qualità degli alimenti	319
13.1	Introduzione.....	319
13.2	Sanitizzazione dei materiali e dei contenitori.....	320
13.2.1	Rischio di contaminazione	320
13.2.2	Possibilità di proliferazione.....	320
13.2.3	Decontaminazione	320
13.3	Operazioni di risanamento termico di alimenti confezionati.....	322
13.3.1	Riempimento a caldo	324
13.3.2	Pastorizzazione e sterilizzazione termica di alimenti confezionati	324
13.3.3	Condizionamento asettico (<i>aseptic packaging</i>).....	327
13.4	Operazioni di risanamento non convenzionale di alimenti confezionati	330
13.4.1	Distruzione microbica mediante microonde e radiofrequenze	331
13.4.2	Distruzione microbica mediante radiazioni ionizzanti e UV.....	332
13.4.3	Distruzione microbica mediante alte pressioni.....	333
13.5	Modificazioni di atmosfera.....	335
13.5.1	Principi e funzioni del confezionamento sottovuoto	336
13.5.2	Principi e funzioni del confezionamento in atmosfera protettiva	344
13.6	Packaging funzionale.....	366
13.6.1	Active packaging.....	366
13.6.2	Intelligent packaging.....	377
13.6.3	Smart packaging.....	383
	Bibliografia	386
14.	Operazioni di stampa, etichettatura e codificazione	389
14.1	Introduzione	389
14.2	Tecniche di stampa.....	389
14.2.1	Stampa per contatto.....	390
14.2.2	Stampa senza contatto	395
14.2.3	Altre tecniche di stampa.....	396
14.2.4	Inchiostri.....	397

14.3	Etichettatura	399
14.3.1	Tipologie di etichette	399
14.3.2	Operazioni di etichettatura	400
14.3.3	Legislazione in materia di etichettatura dei prodotti alimentari confezionati	402
14.3.4	Norme metrologiche	403
14.4	Codificazione di prodotti alimentari confezionati	404
14.4.1	Storia, enti e istituzioni	404
14.4.2	Sistemi di codificazione	405
14.4.3	Simboli per la rappresentazione grafica dei codici	414
14.4.4	Stampa e lettura dei codici a barre	416
	Bibliografia	417
Parte IV Shelf life degli alimenti		419
15.	Shelf life: aspetti generali e impostazione del problema	421
15.1	Premesse e definizioni	421
15.2	Fattori che influenzano la shelf life degli alimenti	424
15.2.1	Variabili dell'alimento	424
15.2.2	Variabili dell'ambiente	424
15.2.3	Variabili del packaging	426
15.3	Indici di qualità e limiti critici di accettabilità	426
15.4	Strategie di base nello studio della shelf life	427
15.4.1	Modellazione della shelf life	427
15.4.2	Simulazione della shelf life	428
15.4.3	Prova di shelf life accelerata	429
15.4.4	Ruolo del packaging	429
	Bibliografia	430
16	Shelf life prodotto-dipendente	431
16.1	Introduzione	431
16.2	Modelli di previsione basati sulle leggi della cinetica chimica	431
16.2.1	Cinetica di ordine zero	432
16.2.2	Cinetica di primo ordine	434
16.2.3	Definizione dell'ordine cinetico	435
16.3	Modelli di previsione della crescita microbica	436
16.4	Modelli di previsione del decadimento sensoriale	438
16.5	Altri modelli di previsione e modelli non cinetici	443
16.6	Velocità di reazione, shelf life e temperatura	444
16.7	Test di shelf life accelerata	448
16.8	Shelf life a temperature variabili	450
16.9	Dipendenza non lineare della velocità di un fenomeno	451
	Bibliografia	452
17.	Shelf life packaging-dipendente	453
17.1	Introduzione	453

17.2	Problemi di shelf life dipendenti da scambi di ossigeno e da scambi di vapor d'acqua: principali differenze.....	454
17.2.1	Pressione parziale esterna.....	454
17.2.2	Livello critico.....	455
17.2.3	Materiali barriera.....	455
17.3	Ruolo della geometria del packaging.....	456
17.4	Ruolo dello spazio di testa.....	457
17.5	Finestre di Oswin.....	461
17.6	Modelli di previsione della shelf life dipendente dagli scambi di umidità.....	463
17.6.1	Linearizzazione dell'isoterma.....	469
17.7	Modelli di previsione della shelf life dipendente dagli scambi di gas.....	472
17.7.1	Velocità di ingresso dell'ossigeno (V_1).....	473
17.7.2	Velocità di consumo dell'ossigeno (V_2).....	475
17.7.3	Dinamica delle variazioni di V_1 , V_2 e V_3	476
17.7.4	Condizione di equilibrio $V_1 = V_2$ ($V_3 = 0$).....	478
17.7.5	Condizione di prevalenza: $V_1 \ll V_2$ (V_3 negativa).....	480
17.7.6	Condizione di prevalenza: $V_1 \gg V_2$ (V_3 positiva).....	480
17.7.7	Le atmosfere protettive nel corso della shelf life.....	481
17.7.8	Shelf life per una sostituzione di materiali.....	484
	Bibliografia.....	485
Parte V Esercizi di autovalutazione.....		487
Indice analitico		547

Capitolo 1

Caratteri generali e terminologia

1.1 Terminologia

Qualsiasi settore specialistico si caratterizza per l'uso di termini tecnici che favoriscono la comprensione e il dialogo tra gli addetti; senza la conoscenza di uno specifico gergo l'inserimento professionale e l'aggiornamento tecnico risultano sicuramente più difficili. Il settore dell'imballaggio non fa certamente eccezione e, più di altri forse, si avvale di parole straniere e di neologismi.

Il termine in lingua inglese più ampiamente utilizzato, in Italia e nel mondo, è certamente *packaging*; l'uso di questa parola è divenuto ormai tanto comune e universale che si è ritenuto di adoperarla estensivamente in questo testo, a partire dal titolo.

Della parola *packaging* e di un'espressione simile, *packing*, l'American Society for Testing and Materials ha fornito già da parecchi anni definizioni univoche (ASTM D996-04 Standard Terminology of Packaging and Distribution Environments); il primo termine si riferisce tanto ai manufatti quanto alle attività concernenti l'operazione di confezionamento dei prodotti, il secondo alle operazioni e ai prodotti finalizzati al trasporto e alla movimentazione dei beni.

Anche nelle altre lingue esistono termini utilizzati con significati analoghi a quelli di *packaging* e *packing*. Nella lingua francese, per esempio, si incontrano le espressioni *conditionnement* ed *emballage*; in italiano la parola *imballaggio* evoca soprattutto il concetto di protezione meccanica e quindi di contenitore da trasporto ed è, come *packaging*, utilizzata per intendere sia l'oggetto sia l'azione, mentre il termine *confezione* è usato prevalentemente per indicare l'oggetto di contenimento a contatto diretto con il prodotto. In italiano, tuttavia, la distinzione tra il significato di *imballaggio* e quello di qualsiasi altro termine correlato a questa funzione non è pienamente condivisa. Benché ancora poco diffusa con questa accezione, nella lingua italiana esiste invece la parola *condizionamento*, che possiede il significato ampio e pertinente necessario per tradurre il termine *packaging* e indicare quindi, con un solo termine, tutti i significati di questa complessa operazione: i dizionari della lingua italiana propongono per il termine *condizionamento* definizioni del tipo: "dare le qualità atte a un fine", "disporre in maniera". Sebbene sia pur sempre possibile qualche equivoco (per esempio, con il significato di climatizzazione), il termine *condizionamento* sembra il più appropriato allo scopo e in numerosi corsi di studio la denominazione degli insegnamenti che si occupano di *packaging* contengono tale parola (per esempio, Tecnologie del condizionamento dei prodotti agro-alimentari).

In questo testo i termini *packaging*, *condizionamento* e *imballaggio* sono utilizzati sostanzialmente come sinonimi e nelle loro accezioni più ampie.

Per assegnare alla parola imballaggio un significato legato all'uso finale, si impiegano comunemente anche tre espressioni che trovano equivalenti traduzioni in altre lingue e per le quali è possibile fornire definizioni precise e non ambigue.

- *Imballaggio-Contenitore primario*, riferito al materiale o al contenitore a diretto contatto con il prodotto; detto anche imballaggio di vendita o di presentazione, è concepito in modo da rappresentare per il consumatore finale una definita unità di vendita.
- *Imballaggio-Contenitore secondario*, riferito al sistema di contenimento di uno o più contenitori primari, quindi a diretto contatto non con il prodotto ma con il contenitore primario; detto anche imballaggio multiplo, è concepito per costituire un raggruppamento di imballaggi primari nel punto di vendita. Se il prodotto viene rimosso dal suo contenitore secondario, non vengono modificate le sue caratteristiche e il suo valore commerciale.
- *Imballaggio-Contenitore terziario*, l'insieme di più contenitori primari o secondari, predisposto specificamente per il trasporto e la movimentazione; detto anche imballaggio di trasporto, non corrisponde tuttavia ai *container* (che possono contenere più imballaggi terziari) o ai *bulk packaging* (grandi contenitori da reparto, per merce sfusa come sacchi di grandi dimensioni, fusti, carrelli ecc.) per i quali, meno frequentemente, si utilizza l'espressione *imballaggio quaternario*.

Nel linguaggio tecnico del packaging rientrano inoltre moltissimi termini che – pur essendo stati introdotti come nomi commerciali (*brand name*) per indicare specifici materiali o imballaggi – sono diventati per consuetudine parole d'uso generale, che identificano famiglie di prodotti simili; situazioni di questo tipo sono per esempio rappresentate dalle parole Cellophane, Nylon, Saran, Tetrabrik, Bag in Box, Flow pack, Cryovac, Doypack, Surlyn ecc. Dei più comuni tra questi termini verrà fornita nel testo opportuna spiegazione.

Pur esistendo adeguate ed equivalenti parole italiane, nel gergo tecnico si fa spesso uso di parole in lingua inglese che, ancora una volta per l'ampiezza dell'uso, sono ormai comprese da tutti e da tutti accettate come tali. Così *lid* (coperchio) indica qualsiasi forma di chiusura di vaschette o corpi cavi; *shelf life* (vita di scaffale) è la durabilità degli alimenti confezionati; *leak* (perdita) è una qualunque forma di microforo o di discontinuità passante in un materiale; *haze* (opaco) è una caratteristica ottica dei materiali; *easy open* (facile apertura) è qualunque dispositivo di apertura facilitata; *sleeve* (manica) è qualsiasi tubolare uti-

Tabella 1.1 Alcune traduzioni del termine *packaging*

Italiano	Imballaggio, confezionamento, condizionamento
Francese	<i>Emballage</i>
Spagnolo	<i>Empaque</i>
Tedesco	<i>Verpacken</i>
Olandese	<i>Verpakking</i>
Russo	<i>Upakofka</i>
Portoghese	<i>Empacotamento</i>
Svedese	<i>Förpackning</i>
Finlandese	<i>Pakkaus</i>
Polacco	<i>Opakowania</i>
Rumeno	<i>Ambalare</i>
Norvegese	<i>Emballasje</i>

lizzato per la protezione, il decoro o l'etichettatura. Non è qui possibile riportare l'elenco completo di questi termini, ma dei meno comprensibili sarà fornita la traduzione nel corso della trattazione.

Infine, una caratteristica peculiare di questo, come di qualsiasi altro linguaggio tecnico, è il considerevole impiego di sigle e acronimi, spesso di parole anglosassoni. La maggior parte di tali acronimi risponde all'esigenza di indicare brevemente le materie plastiche, le cui denominazioni chimiche sono lunghe e facilmente equivocabili (così *low density polyethylene* diventa LDPE), ma molti altri indicano operazioni di confezionamento, come MAP (*modified atmosphere packaging*) e FFS (*form fill seal*), o particolari caratteristiche dei materiali come TFS (*tin free steel*), oppure importanti istituzioni o enti collegati al settore, per esempio ASTM, GIFCO (Gruppo Italiano Fabbricanti Cartone Ondulato) e EAN (European Article Number).

1.2 Finalità e caratteristiche del packaging

Quando l'espressione packaging (o imballaggio, o condizionamento) è utilizzata in riferimento all'attività e non all'oggetto di contenimento (imballaggio, contenitore, confezione ecc.), e in particolare quando è usata nel contesto delle tecnologie alimentari, può presentarsi l'esigenza di chiarire se ci si riferisce a un'*operazione unitaria* o, invece, a un *processo* dell'industria alimentare. La questione non è priva di significato pratico, poiché una corretta definizione consentirebbe di porre in evidenza le interrelazioni con le altre attività e funzioni aziendali, nonché con un percorso di apprendimento e formazione, ma non è di facile, né di immediata comprensione.

L'operazione unitaria è la fase elementare del processo tecnologico e i principi che la regolano non dipendono dalla specifica applicazione e dal materiale trattato, ma possono essere definiti in maniera indistinta (unitaria), quale che sia il settore e l'applicazione dell'operazione. La pastorizzazione può essere descritta a prescindere dall'alimento che si deve sanificare; analogamente, il riempimento in volume o in massa di un contenitore può essere descritto e parametrizzato a prescindere dalla bevanda o dall'alimento di interesse; la stessa macchina di confezionamento può garantire il packaging di 1 kg di pasta fresca come pure di 100 g di arachidi tostate.

Il processo è un insieme di operazioni unitarie, materiali, attività e controlli che vengono messi in atto per trasformare le materie prime e i semilavorati in prodotti finiti. Tipicamente il processo è descritto con specifico riferimento al particolare prodotto trattato: il processo di produzione del cioccolato è un insieme di definite operazioni unitarie e anche il momento del suo confezionamento richiede attività, materiali e controlli che sono, in qualche misura, specifici ed esclusivi, differenti da quelli di altri prodotti.

In definitiva le classiche definizioni di *operazione* e di *processo* delle tecnologie alimentari non consentono di dare una risposta univoca alla questione, prestandosi entrambe a descrivere il packaging, che conviene pertanto proporre come un'*operazione complessa*, una situazione intermedia tra operazione e processo.

La complessa operazione unitaria di porre un alimento o una bevanda in un contenitore idoneo per la sua conservazione e la sua distribuzione è centrale nel ciclo di preparazione e commercializzazione di qualsiasi prodotto alimentare; tale centralità è legata sia al momento in cui essa interviene (tra la produzione e la distribuzione, figura 1.1), sia all'importanza che essa riveste per gli operatori dell'industria alimentare e delle imprese di distribuzione e per i consumatori finali del prodotto confezionato. La produzione, infatti, è interessata a di-

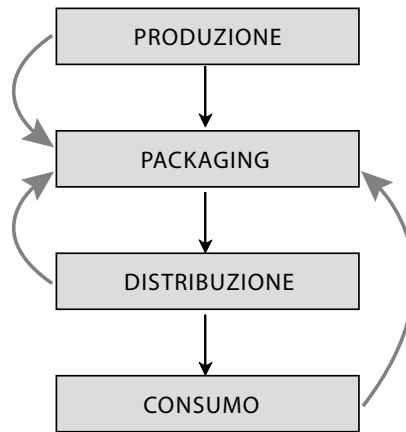


Figura 1.1 Input diversi e a volte antitetici convergono sul packaging dai settori correlati.

sporre di imballaggi idonei ed economici e di sistemi di confezionamento che contribuiscano a razionalizzare il ciclo produttivo; la distribuzione chiede al packaging di prolungare la vita del prodotto, di facilitarne la movimentazione, di favorirne il successo commerciale; i consumatori, infine, vogliono che la confezione garantisca la qualità dell'alimento, chiedono praticità e convenienza all'imballaggio e attenzione alla salvaguardia dell'ambiente.

Sul settore del packaging alimentare, in definitiva, convergono numerosi – e a volte antitetici – input, provenienti dalle differenti attività interessate; anche per tale motivo (e non solo per l'elevato livello di competitività dovuto all'eterogeneità del settore) questo comparto è caratterizzato, come pochi altri, da grande dinamicità e capacità innovativa. Grazie a queste caratteristiche l'antichissima operazione di proteggere gli alimenti riponendoli in appositi recipienti ha dato origine a un comparto produttivo composito e di importanza fondamentale per l'intera economia dei Paesi sviluppati.

La tabella 1.2 riporta un elenco di possibili funzioni dell'imballaggio alimentare: una serie di obiettivi che è lecito attendersi da qualsiasi forma di confezionamento. È frequente incontrare nei testi tecnici riguardanti l'imballaggio elenchi intesi a delimitare il ruolo del packaging secondo una lista, più o meno lunga, di finalità; qualsiasi elenco, tuttavia, non risulta mai esaustivo né realmente chiarificatore, poiché le funzioni del packaging sono davvero numerose e, in una certa misura, anche mutevoli. In termini generali, comunque, è ragionevole fare riferimento a cinque indiscutibili funzioni fondamentali: contenimento, protezione, comunicazione, servizio e logistica.

1.2.1 Contenimento

Il contenimento dell'alimento è, storicamente, la funzione più antica e originale e oggi appare talmente scontata da risultare persino sottovalutata. Essa è, tuttavia, tutt'altro che banale e per alcuni prodotti, come i liquidi o i prodotti polverosi/granulari (tutti definiti, con un'efficace espressione inglese, *free flowing*), l'esigenza di contenimento è assolutamente imprescindibile. Non essendo dotati, al contrario dei solidi, di una forma propria, i prodotti *free flowing* hanno le maggiori esigenze di contenimento e in qualsiasi fase del loro ciclo di produzione, stoccaggio e trasporto necessitano sempre e comunque di un idoneo e specifico con-

Tabella 1.2 Alcune delle principali funzioni di una confezione per alimenti

Contenere adeguatamente il prodotto alimentare
Proteggere l'alimento da danni meccanici
Rappresentare un'adeguata barriera a gas e vapori
Prevenire o ritardare la degradazione biologica
Prevenire o ritardare la degradazione fisica
Facilitare la movimentazione e il magazzinaggio
Presentare il prodotto in forma attraente
Rappresentare un'opportunità di informazione
Consentire l'identificazione sicura del prodotto

tenitore. Dagli otri di pelle alle anfore di terracotta, dalle bottiglie di vetro a quelle di plastica, dai barattoli metallici alle confezioni flessibili multistrato, praticamente tutti i materiali conosciuti e tutte le tipologie di packaging sono stati impiegati per realizzare contenitori e imballaggi per tali prodotti, con una variabilità probabilmente senza confronti.

1.2.2 Protezione

Qualsiasi forma di packaging rappresenta l'interfaccia tra il prodotto e l'ambiente circostante, quindi una fondamentale barriera protettiva per la qualità originale dell'alimento. Una protezione del prodotto da intendere nel modo più ampio possibile: nei confronti delle sollecitazioni meccaniche, delle influenze di luce, umidità e ossigeno, di tutte le possibili forme di contaminazione chimiche o biologiche provenienti dall'esterno, nonché delle possibili manipolazioni indesiderate o fraudolente. Una protezione che deve essere sempre calibrata in relazione alle specifiche esigenze dell'alimento e del suo ciclo di distribuzione. Ovviamente, a questa fondamentale funzione sarà riservato, in questo testo, il maggior numero di riferimenti e di approfondimenti.

1.2.3 Comunicazione

L'imballaggio è stato definito il *silent seller* (venditore silenzioso), per sottolineare la valenza di comunicazione che è insita in qualsiasi forma di packaging e che viene esaltata dalla trasformazione dei sistemi di distribuzione commerciale in forme a libero servizio (*self service*). Forma, colore e aspetto di un imballaggio possono contribuire notevolmente al successo commerciale di un prodotto; infatti, nella progettazione e nello sviluppo di una nuova confezione sono sempre coinvolti anche gli esperti di marketing e di comunicazione. Oggi più che mai, tuttavia, l'informazione veicolata dal packaging non è solo di natura commerciale (etichetta, decorazione, sconto, gadget ecc.), ma ha anche altre valenze: utilità per il consumatore (informazioni nutrizionali, consigli d'uso, ricette ecc.), conformità alle normative (marchi, contrassegni, date, indicazioni metrologiche ecc.) e ausilio per l'identificazione (codici a barre, ologrammi ecc.).

1.2.4 Servizio

Tra le numerose funzioni dell'imballaggio questa è forse la più recente, ma è divenuta rapidamente di grande importanza per la sua capacità di assecondare le esigenze del consumato-

re moderno e dei nuovi stili di vita. Esempi di *convenience* offerta dal packaging sono le aperture facilitate, la richiudibilità delle confezioni flessibili, la “pelabilità” di alcune chiusure, l’attitudine al trattamento in forni a microonde, ma l’elenco potrebbe essere molto più lungo.

1.2.5 Logistica

Una serie di obiettivi dell’operazione di confezionamento è riconducibile alla finalità logistica di favorire il flusso dei prodotti e, con essi, del valore economico che rappresentano. Le aziende alimentari riservano indubbiamente a queste finalità del packaging un’attenzione del tutto particolare. Le economie che possono derivare dall’ottimizzazione dell’aspetto logistico del packaging (sia primario, sia secondario o terziario) sono enormi e giustificano investimenti consistenti.

1.3 Statistiche di settore, nazionali e internazionali

L’industria del packaging è un comparto eterogeneo che interessa diversi settori, dal chimico al metallurgico, dal cartotecnico al vetrario, dalle imprese che producono macchine, materiali o imballaggi finiti alle aziende di prima e di seconda trasformazione. In tutta Europa il settore del packaging è molto sviluppato e produce circa un terzo dell’imballaggio utilizzato nel mondo, per un valore pari a circa 130 miliardi di euro. Le aziende europee di packaging sono infatti decisamente orientate all’esportazione e soddisfano le esigenze e i bisogni di una popolazione assai più ampia di quella dell’Unione. I consumi di materiali di packaging sono molto simili in tutto il mondo industrializzato e possono essere così ripartiti (valori in peso): 40% materiali cellulosici, 30% plastiche, 19% metalli e 7% vetro. Il settore del packaging europeo è destinato a espandersi ulteriormente, sia per l’ampliamento dell’Unione sia per l’innalzamento del livello di vita in molti dei nuovi Paesi membri. Nel biennio 2007-2009 l’economia di packaging europea ha fatto registrare una crescita del 2% circa: in linea con quella prevista negli Stati Uniti e in Giappone, ma decisamente inferiore a quella attesa in Russia (6,9%), Cina (8,2%) e India (14,2%).

Nel nostro Paese il packaging rappresenta da diversi anni una quota del fatturato dell’industria manifatturiera compresa tra il 2,5 e il 3% e garantisce fino all’1,6% del PIL nazionale. È anche molto importante sotto il profilo socioeconomico per il grande numero di addet-

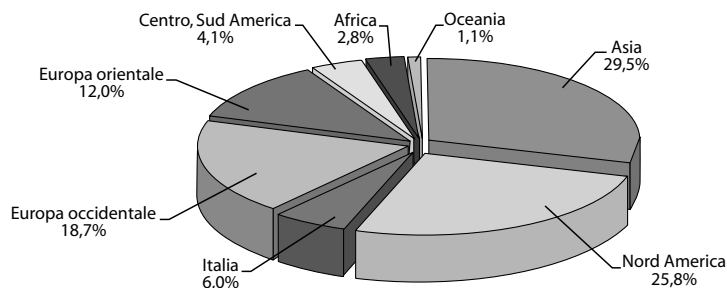


Figura 1.2 Ripartizione (% del valore fatturato) della produzione mondiale di packaging. (Su dati dell’Istituto Italiano Imballaggio, 2008)

Tabella 1.3 Fatturato e produzione delle principali filiere dell'imballaggio nazionale*

	Fatturato (10³ €)	Produzione (10³ t)
Acciai rivestiti	1.070	684
Alluminio	1.920	171
Cellulosici	7.000	5.303
Poliaccoppiati (semirigidi)	380	132
Plastica	10.500	3.383
Vetro	1.080	3.641
Legno	1.700	3.169

* Su dati dell'Istituto Italiano Imballaggio, 2008

ti che impiega (nel 2007 più di 100 000); sommando le attività di produttori e trasformatori di imballaggi e di accessori per il confezionamento si raggiunge un fatturato (di oltre 25 miliardi di euro) superiore a quello di altre importanti industrie di trasformazione e ai primi posti delle classifiche europee. Il comparto del packaging alimentare è sempre andato crescendo negli ultimi anni: secondo gli ultimi dati noti (2007), le applicazioni non-food consumano poco meno del 33% in peso dei materiali di packaging; quelle legate alle bevande quasi il 32% e quelle dei prodotti alimentari il 35,5%. Il settore viene convenzionalmente diviso in comparti a seconda del materiale utilizzato; nella tabella 1.3 sono riportati alcuni dati relativi ai principali materiali di confezionamento, secondo le informazioni fornite dall'Istituto Italiano Imballaggio.

Gli esercizi di autovalutazione di questo capitolo si trovano a pagina 489

Bibliografia

- ASTM (2007) *ASTM Packaging Standards and Related Technical Material: 7th Edition*. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM Standard D996-04 (2004) Standard Terminology of Packaging and Distribution Environments. ASTM International, West Conshohocken, PA. DOI: 10.1520/D0996-04.
- Iascone B, Iascone P (a cura di) (2008) *Imballaggio in cifre. Consuntivo generale 2007 dell'industria italiana dell'Imballaggio*. Istituto Italiano Imballaggio, Milano.
- Peri C, Zanoni B (2003) *Manuale di Tecnologie Alimentari*, vol. 1. CUSL, Milano.
- Piergiovanni L (1996) Food Packaging: Operazione o processo della Tecnologia Alimentare. *Rassegna dell'Imballaggio*, 17(1): 4.
- Piergiovanni L (2009) *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology* (3rd ed). European Union (EU) Packaging.

Parte I
PROPRIETÀ E TESTING DEI MATERIALI
PER IL PACKAGING ALIMENTARE

Capitolo 2

Proprietà chimiche dei materiali di packaging

Sono definite chimiche le proprietà che dipendono dalla natura chimica (atomica e molecolare) dei materiali e che variano solo per modificazioni, il più delle volte irreversibili, della loro struttura chimica; tali modificazioni, peraltro, determinano profondi cambiamenti anche in numerose proprietà fisiche dei materiali. Per struttura chimica di un materiale si può intendere l'insieme della *natura chimica dei costituenti* la materia e della loro *organizzazione*; considerando questi due elementi rappresentativi dei solidi utilizzati per produrre imballaggi, si ricavano utili e semplici criteri di classificazione ed, in questo contesto, può risultare conveniente definire, preliminarmente, le relazioni che esistono tra la struttura chimica dei materiali e alcune fondamentali caratteristiche dei materiali di confezionamento.

2.1 Struttura chimica e caratteristiche dei materiali

2.1.1 Costituenti atomici

Il tipo di atomi che formano i materiali permette una prima, e non irrilevante, suddivisione in *materie organiche* (materie plastiche e materiali cellulosici) e *materie inorganiche* (vetro e metalli). Rispetto alle inorganiche, le materie organiche – così definite per la presenza di atomi di carbonio – presentano di norma densità e punto di fusione o di combustione più bassi e suscettibilità all'ossidazione e sensibilità ai solventi maggiore.

2.1.2 Legami tra atomi

Anche il tipo di legame che si stabilisce tra gli atomi nella formazione delle molecole può essere considerato un criterio di classificazione dei materiali e spiegare alcuni dei loro comportamenti. I legami covalenti (detti omopolari se uniscono due atomi uguali ed eteropolari se uniscono due atomi diversi) consistono nella compartecipazione di elettroni da parte degli atomi che si legano; sono tipici dei materiali cellulosici e della maggior parte delle materie plastiche e rendono conto della scarsa conducibilità di questi materiali. Insieme ai legami covalenti, i legami ionici (che si formano quando uno o più elettroni si trasferiscono da un atomo a un altro e gli ioni che ne risultano sono tra loro attratti da forze di natura coulombiana) caratterizzano la struttura del vetro e di alcune particolari resine plastiche, giustificandone in parte la tenacità. Il legame metallico è invece proprio di alluminio, acciai e altre leghe ferrose e rende conto della conducibilità termica ed elettrica di questi materiali, come pure della

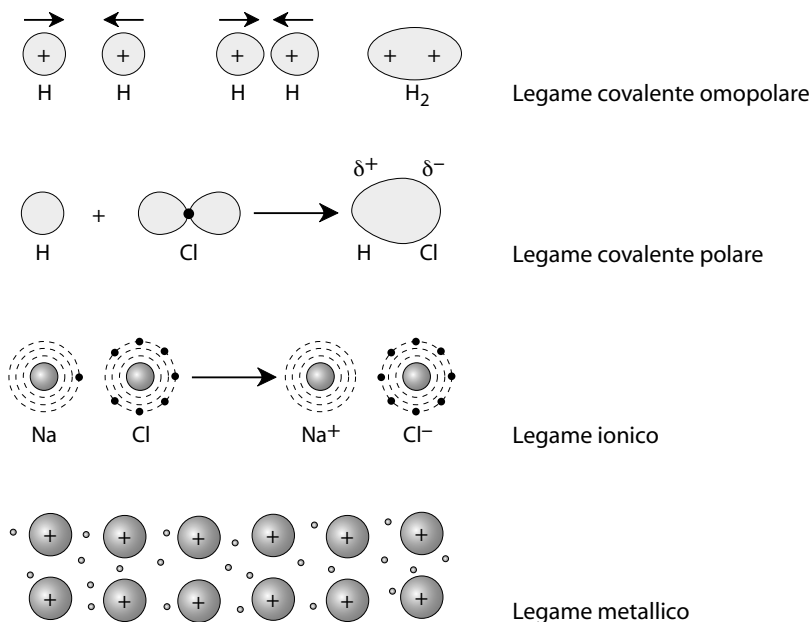


Figura 2.1 Diversi tipi di legami tra atomi. Dall'alto verso il basso: legame covalente omopolare; legame covalente polare; legame ionico; legame metallico.

loro corrodibilità. Tale legame viene descritto, sommariamente, come l'attrazione tra un insieme di ioni positivi e un *gas elettronico* formato dagli elettroni di valenza. In figura 2.1 sono rappresentate schematicamente le diverse tipologie di legame tra atomi.

2.1.3 Legami molecolari

Quando un materiale si rompe o viene tagliato i legami esistenti tra le molecole possono essere elisi in funzione della natura e della forza del legame stesso, che dipendono, a loro volta, dal tipo di molecole e dalla distanza tra di esse: una piccola distanza corrisponde a forze più intense (tabella 2.1). Nei solidi, a differenza che nei liquidi, queste forze sono di norma piuttosto elevate e per vincerle, infatti, occorre fornire molta energia; se fornita sotto forma

Tabella 2.1 Relazione tra forza di legame e distanza per i principali tipi di legame

Tipo di legame	Forza di legame e relazione con la distanza (r)
Legame covalente	Molto forte e direzionale, agisce a breve distanza
Legame ionico	Molto forte, non direzionale, diminuisce al crescere della distanza secondo la funzione $1/r$
Forze di van der Waals (dipolo permanente-dipolo indotto)	Piuttosto deboli, tendono all'infinito per $r \rightarrow 0$ e si annullano per $r \rightarrow \infty$
Interazione dipolo istantaneo-dipolo indotto (forze di London)	Molto debole, diminuisce all'aumentare della distanza secondo la funzione $1/r^6$

di calore il materiale raggiunge il punto di fusione, nel quale il suo comportamento ricorda quello di un liquido. L'energia da fornire, tanto per rompere quanto per fondere un materiale, è dunque funzione della forza del legame secondario che unisce le sue molecole: nel vetro e nei metalli le molecole sono molto vicine tra di loro e i legami molecolari in gioco molto più forti che nei materiali plastici e nei derivati della cellulosa. I principali legami chimici secondari possono essere classificati come segue.

- *Legame dipolo-dipolo.* Si tratta di un legame determinato da una forza di natura elettrostatica che si manifesta tra molecole polari. Ogni molecola polare, infatti, presenta un'estremità positiva e un'estremità negativa: la parte positiva attira la parte negativa di una molecola vicina; le molecole risultano così legate l'una all'altra da una forza attrattiva di natura elettrostatica.
- *Forze di van der Waals e di dispersione di London.* Le prime si formano tra molecole polari che si orientano avvicinando le estremità di segno opposto o tra molecole polari e apolari che assumono una carica. La forza di van der Waals si distingue dalla *forza di dispersione di London*, in quanto quest'ultima si genera tra un dipolo istantaneo e un dipolo indotto, mentre quella di van der Waals è caratterizzata da un dipolo permanente e un dipolo indotto.
- *Legame idrogeno.* Rappresenta un caso particolare di interazione tra dipoli. In particolare si tratta di un legame dipolo permanente-dipolo permanente, nel quale è implicato un atomo di idrogeno impegnato in un legame covalente con elementi molto elettronegativi (come fluoro, ossigeno o azoto), che attraggono a sé gli elettroni di valenza, acquisendo una parziale carica negativa e lasciando l'idrogeno con una parziale carica positiva.

Oltre a svolgere un ruolo importante nel determinare le proprietà fisiche (come gli stati di aggregazione), le forze deboli dei legami secondari (o intermolecolari) sono alla base di diversi fenomeni fisici e chimici, quali coesione, adesione, attrito, diffusione, tensione superficiale e viscosità. Naturalmente, in tutti questi casi le forze in gioco sono assai minori di quelle dei legami principali; per esempio, se l'energia media per rompere un legame covalente (energia di legame primario o interatomico) è pari a $100 \text{ kcal mol}^{-1}$, quella calcolata per i legami secondari (energia di legame secondario) è di sole 10 kcal mol^{-1} . Le forze di coesione (che riguardano i legami tra molecole uguali o simili) e le forze di adesione (che riguardano molecole differenti) sono estremamente importanti per tutti i materiali di packaging, poiché sono coinvolte in numerosi fenomeni che riguardano sia le tecniche di trasformazione dei materiali, sia le loro prestazioni 'uso. La forza di questi legami è abbastanza diversa e, in genere, le forze adesive sono nettamente inferiori a quelle coesive, derivando principalmente da forze di van der Waals.

2.1.4 Organizzazione molecolare

Anche la disposizione molecolare (organizzazione nello spazio della materia) costituisce un criterio oggettivo di classificazione dei materiali. Se le molecole sono in successione ordinata, periodica e simmetrica (come nel caso di alcune materie plastiche, dei metalli e in parte della cellulosa), è possibile definire tali materiali cristallini e ne deriverà per loro una maggiore densità e migliori caratteristiche meccaniche; se l'organizzazione molecolare è invece aperiodica, disordinata e casuale (come nel vetro e in alcune materie plastiche) si parlerà di strutture amorfe, caratterizzate in generale da maggiore trasparenza, maggiore inerzia chimica e inferiori caratteristiche meccaniche (figura 2.2).

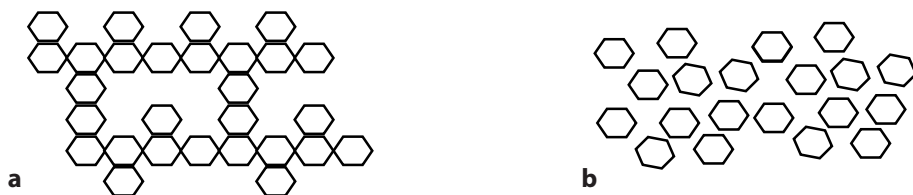


Figura 2.2 Rappresentazione schematica dello stato cristallino (a) e dello stato amorfo (b).

La distinzione tra strutture cristalline e strutture amorfe è particolarmente importante, poiché per numerosi materiali è possibile ottenere in fase di produzione/trasformazione diversi gradi di cristallinità modulando le caratteristiche di organizzazione molecolare e ottenendo così prodotti con prestazioni differenti.

2.2 Proprietà chimiche di interesse per i materiali di packaging

Le proprietà chimiche di maggiore interesse per i materiali che vengono utilizzati nel food packaging possono essere individuate nel loro comportamento all'ossidazione e alla combustione, in quello all'attacco di agenti biologici (tutti di particolare rilievo per le materie plastiche e cellulosiche), nella resistenza alla corrosione (di ovvio interesse per i soli metalli e di cui si tratta nel paragrafo 6.5) e in quella agli agenti aggressivi sia fisici sia chimici, importanti per tutti i materiali, indifferentemente. Di rado a tali proprietà sono associate grandezze facilmente e oggettivamente misurabili e in molti casi si ricorre a procedure di valutazione largamente empiriche o di semplice confronto e in altri si misurano alcune proprietà fisiche le cui variazioni sono correlate alla trasformazione chimica. Le specifiche proprietà chimiche di un materiale di packaging vengono a volte utilizzate per permetterne una corretta identificazione ma, nella maggior parte dei casi, si valutano per testare l'idoneità a un determinato impiego. In particolare, la generica espressione "resistenza chimica" si applica alla capacità di qualsiasi materiale di mantenere le proprie fondamentali caratteristiche quando esposto a sostanze o ambienti potenzialmente aggressivi. Si parla, per esempio, di *etching* e *leaching* per indicare la rimozione di materia per dissoluzione, abrasione e altri fenomeni chimico/fisici, mentre il termine *weathering* indica la decomposizione chimica (ma anche fisica) di un materiale esposto ad agenti atmosferici. Queste proprietà dei materiali vengono

Tabella 2.2 Valutazione di alcune proprietà dei materiali attraverso metodiche ASTM

Standard	Descrizione
ASTM D543	Test di resistenza chimica (valutazione degli effetti dell'esposizione controllata ad agenti chimici su peso, dimensioni e aspetto)
ASTM D570	Assorbimento di acqua (valutazione dell'incremento di peso in seguito a immersione in acqua)
ASTM D3929	Valutazione dello stress cracking (resistenza agli aggressivi chimici e all'ambiente)
ASTM F119	Penetrazione del grasso (misura del tempo di penetrazione dell'olio sotto pressione)

in genere misurate in condizioni controllate di esposizione, nel corso dei cosiddetti “test di abuso”, eseguiti secondo metodiche standard (tabella 2.2).

Di particolare rilievo in campo alimentare sono le proprietà chimiche indicate come “resistenza agli oli e ai grassi”, “resistenza allo *stress cracking*” e tutte quelle che descrivono fenomeni di natura biologica, che hanno rilevanza per l’integrità della struttura chimica.

2.2.1 Resistenza agli oli e ai grassi

L’affinità per le sostanze grasse di un determinato materiale può, ovviamente, rappresentare un serio ostacolo al suo impiego come materiale di imballaggio. Penetrando nel materiale, l’olio o il grasso – a causa della loro natura lipofila – possono danneggiare la stampa, provocare il distacco di materiali accoppiati o semplicemente rendere poco gradevole l’immagine del prodotto. Problemi di questa natura sono tipici di materiali di imballaggio flessibili, di natura sia cellulosa sia plastica, e infatti sono stati sviluppati rivestimenti e trattamenti per evitarli o limitarli.

Per misurare la resistenza alle sostanze grasse, proprietà che dipende dalla natura chimica di un materiale, si valuta la velocità della diffusione lipidica in una prova condotta in condizioni standardizzate, come quelle previste dalla norma ASTM F119. Un lato di un provino di materiale viene esposto al contatto con un tessuto di cotone imbevuto d’olio tenuto premuto da un peso (50 g); sulla superficie opposta del materiale viene posto un vetro smerigliato e il tutto è condizionato a 40 o 60 °C; periodicamente si osserva il vetro smerigliato, che diventa trasparente nel punto raggiunto dall’olio quando questo ha attraversato lo spessore del provino (figura 2.3). Il tempo di diffusione dell’olio in queste condizioni consente una quantificazione della resistenza del materiale; la tabella 2.3 riporta i tempi di diffusione dell’olio a 60 °C per alcuni materiali di packaging.

Per i materiali cellulorici, in particolare, si utilizza anche un test di oleorepellenza, indicato come Kit Test; prevede l’utilizzo di una serie di 16 miscele di tre idrocarburi non polari rappresentati da olio di ricino, toluene ed eptano, in rapporti diversi tra loro. Ogni miscela è espressa da un numero compreso tra 1 e 16, definito “grado”: i valori più alti corrispon-

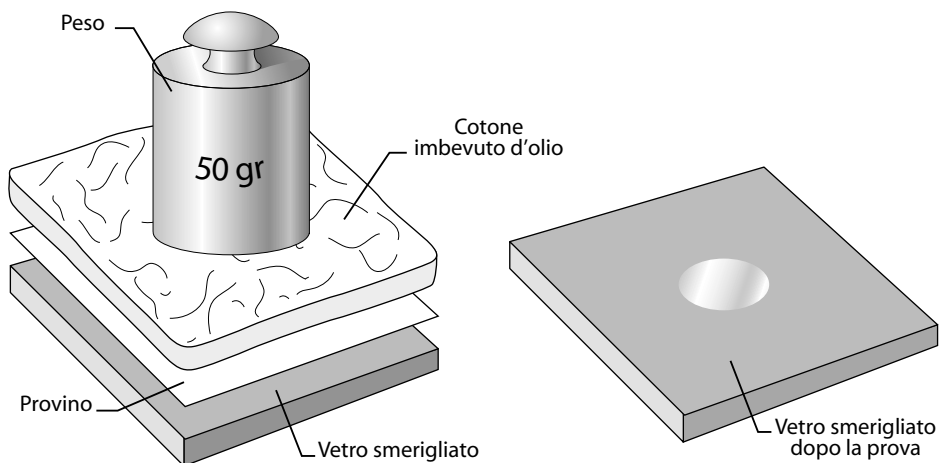


Figura 2.3 Rappresentazione schematica del test di resistenza agli oli.

Tabella 2.3 Tempo di diffusione a 60 °C dell'olio in diversi materiali di packaging

Materiale	Tempo di diffusione (ore)
Polietilene a bassa densità 25 µm	0,9-2,0
Polietilene a bassa densità 50 µm	1,5-3,0
Polipropilene 20 µm	168-356
Carta Kraft 25 µm	27-30

dono a miscele a maggior contenuto di solventi. La tabella 2.4 riporta le miscele utilizzate per la realizzazione del test. La prova viene svolta a temperatura ambiente, ponendo diverse gocce delle varie miscele sulla superficie del provino, lasciandole 15 secondi e valutando l'aspetto del materiale (alone, macchia, nessuna modifica) dopo rimozione della miscela con carta assorbente. Si assegna quindi al campione il grado più elevato della soluzione che non altera la superficie. Quanto più elevato è il grado assegnato al materiale, tanto maggiore è la sua oleorepellenza. Per verificare l'omogeneità del trattamento è necessario effettuare l'analisi in diverse zone del provino.

Tabella 2.4 Miscele utilizzate per il Kit Test e grado associato a ciascuna di esse

Grado	Olio di ricino (% vol)	Toluene (% vol)	n-Eptano (% vol)
1	100	0	0
2	90	5	5
3	80	10	10
4	70	15	15
5	60	20	20
6	50	25	25
7	40	30	30
8	30	35	35
9	20	40	40
10	10	45	45
11	0	50	50
12	0	45	55
13	0	35	65
14	0	25	75
15	0	15	85
16	0	0	100

2.2.2 Resistenza allo stress cracking

Per saggiare la resistenza dei materiali di imballaggio all'azione degli aggressivi chimici e dell'ambiente (luce, temperatura, umidità) vengono condotte numerose prove diverse. Queste sono di norma realizzate estremizzando le condizioni di esposizione o di contatto (*distribution abuse testing*). Una prova piuttosto comune per gli imballaggi rigidi o semirigidi di materia plastica valuta la possibilità che, sotto l'azione di sostanze tensioattive, si formino incrinature per tensioni interne (ESC, *environmental stress cracking*). Nei manufatti di pla-

stica questi difetti meccanici possono essere causati sia dai detergenti e dai lubrificanti utilizzati sulle linee di confezionamento e riempimento, sia da determinati costituenti degli alimenti, come acidi grassi, alcoli e alcuni oli essenziali. In un test sviluppato per il polietilene, per esempio, alcuni provini del materiale in esame, precedentemente scalfiti in modo controllato, vengono fissati in una guida e immersi in una soluzione di tensioattivo (un detergente o altri liquidi organici) a 50 o 100 °C, misurando la percentuale di campioni che vanno incontro a rottura per diffusione del tensioattivo nel materiale in un tempo definito (almeno 48 ore). In alternativa, i provini vengono sottoposti a un test di resistenza meccanica dopo essere stati condizionati in presenza dell'aggressivo chimico, verificando un'eventuale riduzione della resistenza meccanica.

2.2.3 Comportamento alla combustione

Molti materiali di packaging, in diverse circostanze, possono andare incontro a fenomeni ossidoriduttivi. L'ossidazione più rapida e distruttiva è la combustione. Mediante la combustione si possono inoltre considerare aspetti diversi (quali sviluppo di fumi, odori e colori particolari), che permettono, per esempio, di distinguere un polimero clorurato da una poliolefina (tabella 2.5).

Tabella 2.5 Comportamento alla combustione di alcuni polimeri

Polimero	Tipo e colore della fiamma	Odore e reazione dei fumi
Polietilene, polipropilene	Gialla con cuore blu	Fumi deboli, tipo paraffina
Polivinilcloruro	Gialla luminosa	Fuliginoso, odore di acido cloridrico
Poliammidi	Bluastro con orlo giallo, luminosa	Fumi bianchi, odore di corno bruciato
Poliestere	Luminosa	Dolciastro, irritante
Polistirene	Gialla, luminosa	Debole odore di stirolo
Polimetilmetacrilato	Luminosa	Odore di frutta

2.2.4 Biodegradabilità, biodeterioramento, biotossicità, formazione di biofilm

2.2.4.1 Biodegradabilità e biodeterioramento

La biodegradazione completa (detta talvolta mineralizzazione) si ha quando un materiale viene degradato fino ad anidride carbonica, acqua, sali minerali e, eventualmente, altre molecole di basso peso molecolare (C_4H_{10} , NH_3 , H_2 ecc.), a opera di microrganismi o comunque per azione di un agente biologico; tale degradazione deve avvenire, o almeno completarsi, in condizioni di aerobiosi. Secondo la norma EN 13432, sono considerati compostabili i materiali che "biodegradano" in specifici test (EN 14046 o ISO 14855) per almeno il 90% in 6 mesi.

Il termine biodeterioramento indica invece qualsiasi modificazione (sia strutturale sia estetica) apportata da agenti biologici che renda il materiale inadeguato all'uso per il quale è destinato. Quest'ultimo fenomeno, noto da tempo, è da sempre contrastato anche con l'uso di additivi o coadiuvanti e può interessare quasi tutti i materiali: quelli cellulosici, le plastiche e perfino, in alcune situazioni, i metalli.

La biodegradabilità dei materiali di confezionamento è, al contrario, una questione che ha assunto rilevanza solo in tempi più recenti; riguarda i materiali di natura cellulosica e plastica ed è considerata positivamente, a volte decisamente auspicata come una possibile soluzione al problema dello smaltimento degli imballaggi usati. In ogni caso sia la biodeteriorabilità sia la biodegradazione sono strettamente legate alle caratteristiche dei materiali.

In linea teorica e generale, tutti i materiali biosintetici (come quelli cellulosici) sono biodeteriorabili e biodegradabili, mentre quelli ottenuti per sintesi chimica (come quelli plastici) non lo sono, o meglio, mostrano la cosiddetta recalcitranza all'attacco microbico. Le cause di tale inerzia biochimica sono da ricercare nell'elevato peso molecolare (il massimo peso molecolare metabolizzabile da organismi viventi è dell'ordine dei 500 Da), nella presenza di gruppi terminali non idonei all'attacco enzimatico, nell'idrofobicità che impedisce l'assorbimento di acqua (e quindi l'instaurarsi delle condizioni di umidità relativa indispensabili per le specie microbiche), nell'impedimento sterico dovuto alle ramificazioni delle macromolecole e, infine, nella presenza di additivi o componenti minori con caratteristiche antimicrobiche o biocide. Praticamente tutte queste concause si riscontrano nei polimeri di sintesi (pesi molecolari dell'ordine di 100 000 Da), ma possono riguardare, di fatto, anche molti materiali cellulosici. Pertanto, le vie intraprese per indurre degradabilità nei materiali di sintesi corrispondono a modificazioni della struttura molecolare che facilitino l'attacco microbico.

La valutazione accurata della biodegradabilità e della biodeteriorabilità di un materiale è diventata, nei tempi più recenti, un'esigenza importante soprattutto per poter confrontare, in termini oggettivi, l'ecocompatibilità dei differenti imballaggi. Esistono numerose procedure, alcune standardizzate in norme ufficiali, ma tutte caratterizzate da un certo grado di empirismo.

- *Metodi ponderali*. Viene valutata la diminuzione percentuale del peso di provini sottoposti all'azione di colture microbiche o, più semplicemente, a interramento (*burial test*) o al condizionamento in specifici ambienti. Per l'elevata variabilità delle condizioni adottate, i risultati ottenuti con questi sistemi sono difficilmente confrontabili.
- *Prove di crescita microbica*. La degradabilità viene misurata in termini di accrescimento di una coltura microbica alla quale viene fornita, come unica fonte di carbonio, un provino del materiale in esame.
- *Metodi di osservazione diretta*. In queste procedure l'osservazione a occhio nudo o microscopica consentono di evidenziare l'estensione e l'intensità dello sviluppo di muffe oppure il grado di deterioramento del materiale posto in condizioni standardizzate.
- *Metodi respirometrici*. Sono diversi e numerosi e si basano sul fatto che, se i microrganismi riescono a utilizzare per il loro metabolismo il materiale da valutare, si può registrare con metodi polarografici (BOD, *biological oxygen demand*) o manometrici (tecnica del respirometro di Warburg) l'ossigeno consumato e/o l'anidride carbonica prodotta.

2.2.4.2 Caratteristiche antimicrobiche

Alcuni materiali (come l'argento) possiedono caratteristiche antimicrobiche intrinseche, legate alla loro composizione e natura; altri possono manifestare tali caratteristiche in seguito a specifici trattamenti fisici (per esempio, l'irraggiamento UV di alcune poliammidi). I materiali con azione antimicrobica possono essere utilizzati per il contatto diretto con gli alimenti o come ingredienti o rivestimenti per impartire funzioni antimicrobiche a materiali più convenzionali.

Un esempio è fornito dal chitosano, un polimero cationico che si ottiene per parziale deacilazione della chitina presente nell'esoscheletro di crostacei e insetti (figura 2.4).

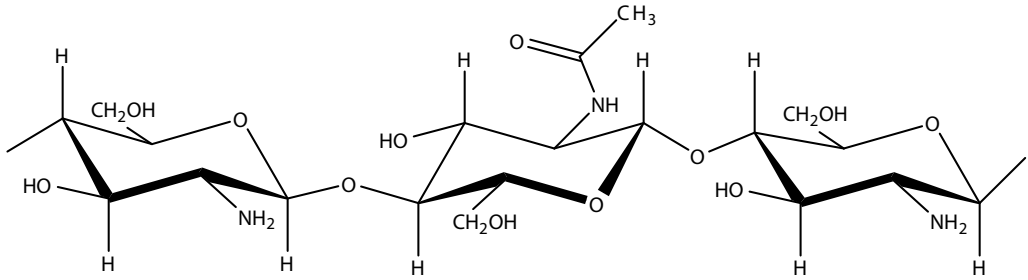


Figura 2.4 Struttura chimica del chitosano parzialmente deacetilato.

I film di chitosano presentano in superficie e rivolti verso l'esterno gruppi amminici carichi positivamente che, promuovendo l'interazione con le parti della membrana cellulare cariche negativamente, favoriscono l'adesione cellulare al film, la perdita di materiale intracellulare e la conseguente morte dei microrganismi.

2.2.4.3 Formazione di biofilm

Durante il processo di biodeterioramento la maggior parte dei microrganismi possiede una spiccata tendenza ad aderire ai diversi materiali formando un biofilm, ossia una comunità ben strutturata di batteri racchiusa in una matrice polimerica di origine microbica, assorbente e porosa, che non contiene solo cellule microbiche ma ingloba sostanze differenti. Pur variando nelle proprietà chimiche e fisiche, i biofilm sono composti principalmente da polisaccaridi, proteine e acidi nucleici, che possono essere associati a ioni metallo, cationi bivalenti e altre macromolecole.

Lo sviluppo di un biofilm avviene in fasi successive, che si ripetono ciclicamente fin quando non interviene qualche evento che porta all'eliminazione completa della pellicola che circonda il biofilm (figura 2.5):

1. adesione dei batteri alla superficie;
2. colonizzazione (proliferazione, maturazione) della superficie da parte dei microrganismi;
3. distacco ciclico di parte delle colonie con liberazione di frammenti che possono portare alla colonizzazione di altre superfici.

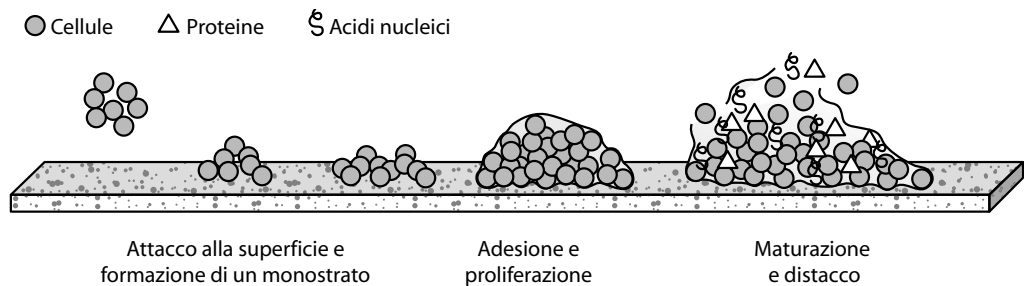


Figura 2.5 Rappresentazione schematica della formazione e del distacco di biofilm.

Le superfici potenzialmente interessate a questo tipo di attacco microbico, e quindi alla produzione di biofilm, devono trovarsi in ambiente umido o liquido e avere particolari caratteristiche in termini di ruvidità, idrofobicità, cariche elettrostatiche e tensione superficiale, in modo da favorire la mobilità e l'adesione delle cellule batteriche. Su queste superfici devono inoltre essere presenti sostanze nutrienti sufficienti per sostenere la sopravvivenza e la moltiplicazione di colonie batteriche. I biofilm sono attivi fino a profondità di 300-400 μm e sono sede di processi chimici e fisici esclusivi.

La chimica interfacciale di un biofilm in termini di pH, ossigeno e altre specie chimiche disciolte è piuttosto diversa da quella del mezzo. Tale diversità contribuisce all'aumento di resistenza che le cellule microbiche inglobate nella matrice organica e adese alle superfici di lavoro fanno registrare rispetto alle cellule consimili libere di nuotare nell'ambiente esterno (definite anche cellule planctoniche).

Nell'industria alimentare i materiali soggetti alla formazione di biofilm nelle condizioni sopra descritte sono diversi: le plastiche (PVC, HDPE, PET ecc.) utilizzate per le tubature, le guarnizioni e i nastri trasportatori, ma anche materiali come l'acciaio inox utilizzato soprattutto negli impianti di lavorazione, ossia in ambienti dove non mancano sostanze organiche nutrienti e acqua.

Alcuni studi evidenziano che, in specifiche condizioni, l'attacco da parte di biofilm prodotti da alghe o da alcuni microrganismi nei confronti di materiali plastici (come poliolefine, polistirene ecc.) può contribuire a una parziale degradazione, e quindi rottura delle catene polimeriche, che può essere incrementata ulteriormente per effetto di luce e calore.

Gli esercizi di autovalutazione di questo capitolo si trovano a pagina 491

Bibliografia

- ASTM (2007) *ASTM Packaging Standards and Related Technical Material: 7th Edition*. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM Standard D3929-03 (2003) Standard Test Method for Evaluating Stress Cracking of Plastics by Adhesives Using the Bent-Beam Method. ASTM International, West Conshohocken, PA. DOI: 10.1520/D3929-03.
- ASTM Standard D570-98 (2005) Standard Test Method for Water Absorption of Plastics. ASTM International, West Conshohocken, PA. DOI: 10.1520/D0570-98R05.
- ASTM Standard D543-06 (2006) Standard Practices for Evaluating the Resistance of Plastics to Chemical Reagents. ASTM International, West Conshohocken, PA. DOI: 10.1520/D0543-06.
- ASTM Standard F119-82 (2008) Standard Test Method for Rate of Grease Penetration of Flexible Barrier Materials (Rapid Method). ASTM International, West Conshohocken, PA. DOI: 10.1520/F0119-82R08.
- Atkins PW (1989) *Chimica Fisica*. Zanichelli, Bologna, pp. 4-18.
- Giaccone V (2006) *Biofilm microbici e igiene degli alimenti* (http://www.ausl.fo.it/Portals/0/Eventi/2007/BiofilmMicrobici_21-09-07.pdf).
- Hernandez RJ, Selke SEM, Culter JD (2000) *Plastics Packaging: Properties, Processing, Applications and Regulations*. Hanser Publications, Cincinnati, OH, pp.7-19.
- Lee DS, Yam KL, Piergiovanni L (2008) *Food Packaging Science and Technology*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 19-41.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry (2002) Resistance Test for Paper and Paperboard. Test Method Tappi 559 CM02.

Capitolo 3

Proprietà fisiche dei materiali di packaging (I): proprietà di superficie, termiche, meccaniche ed elettromagnetiche

Le proprietà fisiche dei materiali di packaging sono in relazione a fenomeni che non comportano variazioni della struttura chimica e che sono spesso di natura reversibile. Alle proprietà fisiche, che sono numerosissime, sono sempre associate grandezze fisiche ben definite e convenientemente misurabili in modo oggettivo e strumentale. Per qualsiasi materiale, in particolare per i solidi, è comune classificare le proprietà fisiche in cinque categorie: *proprietà di superficie, termiche, meccaniche, elettromagnetiche* (trattate in questo capitolo) e *diffusionali* (trattate nel capitolo 4). Questa classificazione verrà seguita per presentare e discutere le proprietà fisiche dei materiali di imballaggio che è opportuno conoscere per selezionare il packaging adeguato (in relazione alle esigenze di protezione e di conservazione dell'alimento), per ottimizzarne l'impiego o per verificare i contenuti di un capitolato di fornitura o di una specifica tecnica.

3.1 Proprietà di superficie

3.1.1 Tensione superficiale, bagnabilità e adesività

La conoscenza delle proprietà di superficie di un materiale è fondamentale per il successo di operazioni tecnologiche importanti quali l'adesione e la stampa, per l'ottimizzazione di caratteristiche funzionali come la repellenza all'acqua e agli oli, la brillantezza e, ancora, per valutare le proprietà delle superfici, prima e dopo specifici trattamenti volti a migliorarne le prestazioni. Le proprietà di superficie si riferiscono alle proprietà all'interfaccia tra due materiali diversi (nel caso per esempio dell'adesione tra strati differenti di un materiale composito) o tra un materiale e una fase a contatto (nel caso, per esempio, della deposizione di un inchiostro di stampa).

Alla base di molte proprietà di superficie dei materiali di confezionamento vi è la cosiddetta tensione superficiale, o energia libera superficiale, che si manifesta a livello della superficie di separazione (interfaccia) tra un fluido (con il termine fluido si intende genericamente qualsiasi sostanza liquida o aeriforme) e un mezzo di natura differente allo stato solido, liquido o gassoso.

All'origine della tensione superficiale vi è la forza di coesione tra le molecole costituenti il mezzo. Le molecole presenti all'interno del suo volume sono infatti circondate in ogni direzione da altre molecole simili; pertanto, la risultante media delle forze agenti su una singola molecola è nulla. La situazione per le molecole in superficie è differente, non essendo

circondate in ogni direzione da altre molecole simili; la conseguenza di queste forze intermolecolari non condivise è una maggiore forza di coesione verso le molecole vicine. Questo aumento di forza dei legami intermolecolari fa sì che la superficie del mezzo possieda un'energia libera maggiore rispetto a quella presente all'interno, energia che prende il nome di tensione superficiale (γ). L'energia libera superficiale si traduce in un lavoro di deformazione della superficie, facilmente osservabile in un liquido che forma un menisco. Il lavoro necessario per incrementare l'area della superficie libera del mezzo, vale a dire il numero di molecole superficiali, sarà pari a:

$$W = \gamma \Delta A \quad (3.1)$$

dove:

W = lavoro di deformazione della superficie (N m, J)

γ = tensione superficiale (N m^{-1})

ΔA = variazione di superficie (m^2)

di conseguenza:

$$\gamma = \frac{W}{\Delta A} \quad (3.2)$$

La tensione superficiale avrà pertanto dimensioni $\text{J m}^{-2} = \text{N m m}^{-2} = \text{N m}^{-1}$. La tensione superficiale dipende anche dalla temperatura che, per effetto del moto di agitazione termica delle molecole, ne diminuisce le forze di coesione: nei liquidi più caldi, infatti, la tensione superficiale risulta inferiore.

Osservare un lavoro di deformazione della superficie in un solido, per effetto della tensione superficiale, è possibile solo a temperature prossime a quella di fusione a causa della mancanza di mobilità delle sue molecole a temperature inferiori; pertanto per i solidi si è soliti esprimere un valore di tensione superficiale critica (γ_c) che rappresenta la loro tendenza a essere bagnati da un determinato liquido e in tabella 3.1 sono riportati i valori di tensione superficiale di alcuni materiali di confezionamento rispetto all'acqua e di alcuni liquidi in aria espressi in milli Newton su metro (mN m^{-1}).

Come si è già detto introducendo il concetto di tensione superficiale, il fenomeno può sempre essere definito in relazione alla superficie di separazione tra due fasi e in molti casi di interesse pratico non è sufficiente considerare le sole forze di coesione del mezzo, in

Tabella 3.1 Valori indicativi di tensione superficiale (a temperatura ambiente) di fluidi e materiali per l'imballaggio

Materiale	Tensione superficiale
Politetrafluoroetilene	18,5
Polietilene	31
Polivinilcloruro	39
Polietilentereftalato	43
Cellophane (cellulosa rigenerata)	44
Poliammide 6.6 (Nylon)	46
Vetro pirex	170
Acqua	73
Inchiostri da stampa a base solvente	34-38

quanto la presenza delle molecole di un'altra fase influenza (attraverso forze di *adesione*) le proprietà di superficie. Quando un liquido e un solido vengono in contatto, per esempio, a causa delle interazioni tra le differenti fasi viene a stabilirsi una "tensione interfacciale" definita come l'energia addizionale per unità di area dovuta alla formazione di un'interfaccia solido/liquido.

Nelle applicazioni di packaging, superfici di separazione tra due fasi sono comuni e possono essere rappresentate, per esempio, da quelle tra un materiale e un rivestimento, un inchiostro o un adesivo su di esso depositati.

La tensione superficiale determina molte fondamentali proprietà, come la capillarità, la formazione di gocce, la bagnabilità e l'adesività. Queste ultime meritano un approfondimento, poiché svolgono un ruolo essenziale nella definizione di importanti caratteristiche funzionali dei materiali e nelle loro tecniche di trasformazione.

La *bagnabilità* è quella situazione in cui una superficie liquida e una solida entrano in contatto tra di loro, stabilendo una situazione di equilibrio nella quale la risultante delle interazioni molecolari tra le varie interfacce coinvolte è tale da garantire la stabilità della struttura. Il grado di bagnabilità, dunque, dipende dalla tensione superficiale del liquido e dalle energie interfacciali. Una fase liquida bagna completamente una superficie solida solo se la sua tensione superficiale è inferiore alla tensione superficiale critica (γ_c) del solido. La conoscenza della bagnabilità di un materiale consente, per esempio, di definire il grado di idrorepellenza e oleorepellenza delle superfici, caratteristiche molto importanti ai fini della resistenza, rispettivamente all'acqua e all'olio, dei materiali di confezionamento. Queste caratteristiche sono molto richieste, per esempio, ai materiali cellulose (carte, cartoncini, cartoni) destinati all'avvolgimento o al contenimento di prodotti alimentari umidi o grassi. La conoscenza di tale grandezza, inoltre, consente di scegliere in modo adeguato gli inchiostri da stampa da utilizzare sui differenti substrati.

Le materie plastiche hanno prevalentemente tensioni superficiali abbastanza basse, in alcuni casi anche inferiori a 28 mN m^{-1} . Per esempio, i film poliolefinici a base di PP o PE hanno superfici poco bagnabili e non adatte all'applicazione di sostanze come inchiostri, adesivi o rivestimenti acquosi, poiché sono prive di gruppi funzionali polari che potrebbero alzare la loro energia superficiale. La scelta degli inchiostri da stampa deve pertanto tenere in considerazione questo aspetto: affinché l'inchiostro possa spandersi sul materiale e, quindi, interagire con esso, deve avere tensione superficiale inferiore di almeno 10 mN m^{-1} rispetto al supporto, oppure occorre aumentare la tensione superficiale del materiale con opportuni trattamenti (a corona, a fiamma, al plasma eccetera, come descritto nel capitolo 10). La scarsa bagnabilità dei materiali plastici nei confronti dell'acqua è anche la causa della formazione di goccioline d'acqua sulla superficie interna delle confezioni contenenti prodotti alimentari a elevata umidità. In seguito a variazioni di temperatura, infatti, l'umidità evapora e condensa sulla superficie del film, che – avendo una tensione superficiale critica inferiore a quella dell'acqua – ne impedisce la distensione.

L'*adesività* rappresenta la forza di legame tra due superfici o, più frequentemente, tra una superficie e un adesivo o un rivestimento (*coating*). Anche in questo caso, per ottenere buone adesività tra un qualsiasi substrato e un adesivo o un coating, la tensione superficiale di questi ultimi deve essere inferiore alla tensione superficiale critica del substrato per garantire una piena interazione tra le due fasi. Ovviamente, in questo caso, anche bassi valori di viscosità della sostanza che deve essere depositata sulla superficie sono indispensabili per una migliore dispersione e una migliore bagnabilità del substrato e, comunque, deve essere possibile l'instaurarsi di legami secondari tra le molecole dei due materiali per garantire l'ottimale adesione tra i due mezzi.

3.1.2 Metodi di misura delle proprietà di superficie

La tensione superficiale e, più in generale, le proprietà di superficie possono essere misurate in diversi modi e con differenti strumenti, a seconda che si vogliano caratterizzare solidi o liquidi. Per quanto concerne i dispositivi impiegati, una distinzione generale può essere fatta tra i tensiometri e i sistemi di misura dell'angolo di contatto.

I primi valutano l'intensità della forza necessaria per rompere la superficie di un liquido quando si solleva un filo o un anello sottile appoggiato su di essa. I secondi si basano sulla valutazione dell'angolo formato da una goccia di liquido a contatto con una fase solida o gassosa. I metodi di misura possono essere distinti a seconda che si basino su sistemi ottici, sull'uso di strumenti (piatti, anelli, fili ecc.) oppure sulla pressione. La tabella 3.2 presenta una sintetica descrizione dei principali metodi di misura della tensione superficiale e di altre proprietà di superficie. Per approfondimenti sui singoli metodi, si rimanda ai numerosi testi specializzati.

Tabella 3.2 Principali metodi per la misurazione delle proprietà di superficie

Metodo	Descrizione	Parametri e range di tensione ($mN m^{-1}$)
<i>Metodi di misura per liquidi</i>		
Metodo dell'anello di Du Noüy	Consiste nel misurare la forza richiesta per sollevare dall'interfaccia liquida un anello metallico utilizzando una bilancia a torsione. Viene misurata la spinta massima esercitata dal fluido sull'anello	Tensione superficiale o interfacciale statica in funzione di tempo e temperatura Range: 1-1000
Metodo del piatto di Wilhelmy	Metodo universale adatto soprattutto quando si debba misurare la tensione superficiale a intervalli di tempo molto lunghi. Il piatto ha caratteristiche geometriche note e, anche in questo caso, viene misurata la spinta esercitata dal fluido sul piatto. È simile al metodo di Du Noüy	Tensione superficiale o interfacciale statica in funzione di tempo e temperatura Range: 1-1000
Metodo della goccia rotante	È ideale per determinare bassissime tensioni interfacciali. Viene misurato il diametro di una goccia collocata in un fluido più denso, mentre entrambi i liquidi vengono fatti ruotare. Il liquido a densità più elevata viene spinto verso le pareti del tubo dalla forza centrifuga	Tensione superficiale o interfacciale statica in funzione di tempo e temperatura Solubilità e comportamento diffusivo delle fasi liquide a contatto Proprietà di rilassamento all'interfaccia Range: 10^{-5} -20
Metodo della goccia pendente	È utile per definire le tensioni superficiali e interfacciali dei fluidi, anche a temperature e pressioni elevate. Misura la dimensione di una goccia sospesa della fase più pesante (o di una bolla della fase più leggera) formata nella sua fase di equilibrio	Tensione superficiale o interfacciale statica in funzione di tempo e temperatura Coefficienti di adsorbimento/diffusione di molecole surfattanti Range: 0,05-1000

continua

Tabella 3.2 segue

Metodo	Descrizione	Parametri e range di tensione ($mN m^{-1}$)
<i>Metodi di misura dinamici per liquidi</i>		
Metodo della pressione di bolla	Determina la tensione superficiale in funzione del tempo di vita di una bolla di gas immersa nel liquido in esame. Viene misurata la pressione massima di ciascuna bolla	Tensione superficiale dinamica in funzione del tempo di vita di una bolla o della sua frequenza di formazione Tensione superficiale dinamica in funzione della temperatura Range: 10-100
Metodo del volume di goccia	Determina la tensione interfacciale in funzione del tempo necessario per produrre le gocce quando un liquido, con una certa densità, viene pompato all'interno di un secondo liquido con differente densità	Tensione superficiale dinamica in funzione del tempo di vita di una bolla o della velocità di dosaggio Tensione interfacciale in funzione della temperatura o della concentrazione Range: 0,1-100
<i>Metodi di misura per solidi</i>		
Metodo della goccia sessile (statico)	Viene utilizzato per determinare le caratteristiche di bagnabilità di una parte localizzata della superficie di un solido. Si misura l'angolo formato dalla base della goccia e dalla tangente al contorno della goccia stessa	Angolo di contatto statico di una goccia sessile deposta su una superficie in funzione del tempo e della temperatura Angolo di contatto dinamico in funzione dell'angolo di avanzamento, di recessione e dell'angolo di dosaggio Isteresi dell'angolo di contatto per aggiunta e rimozione del liquido Tensione superficiale critica ed energia libera Range: 0,1-1000
Metodo dinamico di Wilhelmy	Calcola la media tra avanzamento e ritorno dell'angolo di contatto su solidi con geometria uniforme. Entrambi i lati del solido devono avere le stesse caratteristiche. La bagnabilità del solido viene misurata immergendolo e ritirandolo in un liquido a tensione superficiale nota	Angolo di contatto dinamico in funzione della velocità di immersione del campione, dell'angolo di avanzamento e di recessione Isteresi dell'angolo di contatto Tensione superficiale critica ed energia libera Range: 0,1-1000

3.1.2.1 Metodo della goccia sessile

Tra le metodiche di misura delle proprietà superficiali, il metodo della goccia sessile (in condizioni statiche e dinamiche) è quello che si presta maggiormente alla descrizione delle proprietà di superficie dei materiali di confezionamento. Il metodo, realizzato attraverso strumentazione computerizzata dotata di telecamere e dosatori automatici, consiste nel misurare l'angolo di contatto, ossia l'angolo che la tangente alla goccia di liquido forma con la superficie di contatto solido-liquido nel punto P di contatto delle tre fasi (solido, liquido, vapore), (figura 3.1). L'angolo di contatto corrisponde alla grandezza termodinamica che minimizza l'energia libera superficiale del sistema ed è fisicamente descritto dalla legge di Young (eq. 3.3), che corrisponde al bilancio delle forze orizzontali agenti su una goccia di volume trascurabile deposta su una superficie ideale:

$$\gamma_{AS} = \gamma_{LS} + \gamma_{AL} \cos \theta = 0 \quad (3.3)$$

dove γ_{AS} è la tensione interfacciale solido-aria, γ_{LS} è la tensione interfacciale solido-liquido e γ_{AL} la tensione superficiale aria-liquido. Ciò significa che quando una goccia di liquido è posta su una superficie solida il suo perimetro si allarga o si contrae, fino a quando l'angolo θ assume il valore fornito dall'equazione:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{AS} - \gamma_{LS}}{\gamma_{AL}} \quad (3.4)$$

L'angolo di contatto definito dall'equazione di Young è l'angolo di equilibrio termodinamico; esso è talvolta chiamato angolo di contatto di Young o angolo di contatto statico (θ_Y). In questa situazione, il liquido forma una goccia simmetrica sulla superficie del solido, con un angolo di contatto costante in ogni punto di intersezione tra le tre fasi.

Se si conviene di correlare la bagnabilità con la misura dell'angolo θ , si possono presentare quattro possibili casi.

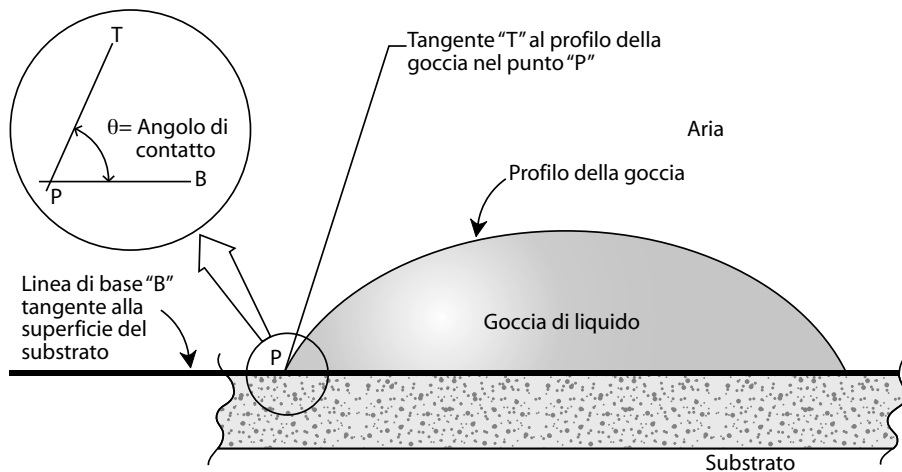


Figura 3.1 Goccia di liquido depositata su una superficie solida.

- La bagnabilità è massima (e quindi il liquido si spande perfettamente sul solido) quando l'angolo θ è pari a 0 ($\cos\theta = 1$). Essa è dovuta a una bassa tensione superficiale del liquido, a una bassa tensione interfacciale e a una grande tensione superficiale del solido. In altre parole, è quello che accade quando i liquidi sono maggiormente attratti dalla superficie del solido piuttosto che dalla forza di coesione molecolare (per esempio, l'olio depositato su un vetro).
- La bagnabilità della superficie è parziale quando l'angolo θ è inferiore a 90° ($0 < \cos\theta < 1$). Questa situazione si presenta quando $\gamma_{AS} > \gamma_{LS}$ ed è particolarmente evidente quando la tensione superficiale del liquido è elevata.
- La bagnabilità della superficie è scarsa quando $\theta > 90^\circ$ ($0 < \cos\theta < -1$); si verifica se $\gamma_{AS} < \gamma_{LS}$.
- Non si ha bagnabilità quando $\theta = 180^\circ$ ($\cos\theta = -1$). In questo caso la forza di coesione del liquido è più grande della forza di adesione e il liquido respinge il solido. Si dice, dunque, che il solido è idrofobico e la goccia tende ad assumere una forma sferica.

Per quanto concerne l'adesività, non sempre a una buona bagnabilità corrisponde una buona adesività. In altre parole, per gli adesivi la proprietà di bagnabilità è una condizione necessaria ma non sufficiente; infatti, come si è visto, l'adesività dipende anche da fattori differenti dalla tensione superficiale. Per esempio, due polimeri, con stessa energia superficiale e uguale angolo di contatto, possono avere struttura chimica superficiale molto diversa e comportarsi, quindi, diversamente a seconda del tipo di prodotto (colla, vernice, inchiostro ecc.) al quale devono aderire. È dunque necessario studiare attentamente, per una data combinazione materiale/prodotto di adesione quali sono i fattori di interazione che maggiormente influenzano il risultato finale.

In molte situazioni reali (per esempio in presenza di superfici ruvide) l'angolo di contatto θ sperimentalmente osservato differisce da quello statico, cioè non risponde all'equazione di Young. In tali circostanze è di estrema utilità valutare l'angolo di contatto dinamico, considerando una goccia di liquido in moto sulla superficie di un solido. In questo caso, l'angolo di contatto varia a seconda del punto di intersezione tra le fasi considerato rispetto alla direzione del moto; in particolare, è possibile individuare un angolo di contatto d'avanzamento (θ_A) di valore maggiore rispetto all'angolo di arretramento (θ_R) (figura 3.2). La differenza tra questi due angoli ($\theta_A - \theta_R$) è definita isteresi dell'angolo di contatto.

La determinazione dell'isteresi dell'angolo di contatto è utile per evidenziare le eterogeneità presenti sulla superficie di un materiale e, quindi, per comprendere la relazione tra morfologia e proprietà di superficie. Per una superficie solida ideale, morfologicamente e chimicamente

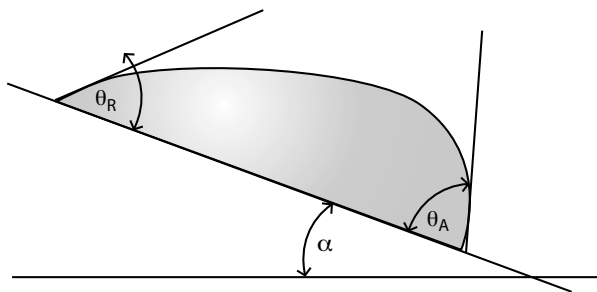


Figura 3.2 Angolo di contatto dinamico: goccia di liquido in moto su una superficie in pendenza.

te omogenea, l'isteresi dell'angolo di contatto è pari a zero e il valore di θ sperimentalmente osservato in condizioni dinamiche è uguale a quello misurato in condizioni statiche (θ_Y).

Per una superficie liscia, ma chimicamente eterogenea, il valore di θ sperimentalmente osservato non è più uguale a θ_Y . In questo caso, tuttavia, il valore di θ_a sperimentalmente osservato può essere considerato una buona approssimazione di θ_Y .

Per una superficie ruvida, invece, l'angolo di contatto osservato aumenta all'aumentare della ruvidità rispetto a una superficie liscia ma con la stessa chimica di superficie. In altre parole, i valori di θ sono maggiori di quelli misurati su superfici chimicamente equivalenti ma lisce; essi non riflettono dunque le proprietà chimiche della superficie, ma solo le sue proprietà morfologiche.

3.1.3 Relazione tra angolo di contatto ed energia superficiale

Come mostrato in tabella 3.2, esistono differenti tecniche per misurare l'angolo di contatto (metodi tensiometrici, goniometrici ecc.), per la cui descrizione si rinvia ai testi specializzati. È però importante sapere che l'angolo di contatto e la tensione superficiale del liquido sono gli unici parametri dell'equazione di Young direttamente misurabili.

La tensione all'interfaccia tra il solido e il liquido, invece, non può essere stimata attraverso misure oggettive. Questo significa che rimangono due incognite (la tensione solido-liquido e la tensione solido-aria) che non possono essere determinate con una sola equazione. Pertanto, la caratterizzazione di una superficie in termini di tensione superficiale critica o di energia libera può essere condotta solo indirettamente, valutando l'angolo di contatto che diverse soluzioni liquide e con tensione superficiale nota formano su di una superficie. Dalle misure relative al coseno dell'angolo di contatto all'interfaccia solido-liquido-aria del liquido puro sulla superficie da testare si può risalire al valore di tensione superficiale critica riportando in un grafico (grafico di Zisman, figura 3.3) il coseno dell'angolo in funzione della tensione superficiale di ciascun liquido. L'extrapolazione della retta che si ottiene fino a

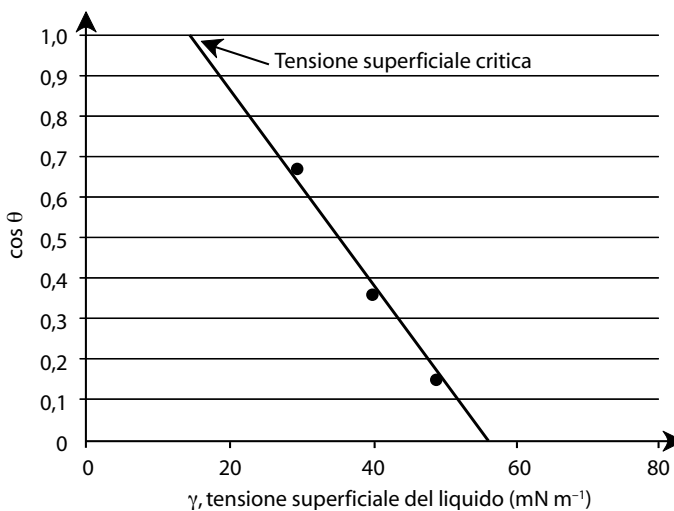


Figura 3.3 Esempio di applicazione del grafico di Zisman per stimare la tensione superficiale critica.

incontrare il valore per cui l'angolo di contatto è zero (quindi il coseno è pari a 1) consente di stimare la tensione superficiale critica.

3.1.4 Modificazione dell'energia superficiale

L'energia superficiale dei materiali e dei contenitori di imballaggio può essere modificata attraverso differenti approcci.

3.1.4.1 Trattamenti superficiali

La modificazione della superficie corrisponde a un'azione chimica o fisica (acidi/ossidanti; trattamenti a fiamma, a corona, UV, al plasma ecc.) realizzata sulla superficie del materiale, che risulta per questo alterata senza tuttavia perdere le proprietà fondamentali. Un esempio è il trattamento al plasma di materiali cartacei destinati al contatto con alimenti umidi. La superficie dei materiali cartacei ha infatti un'energia elevata rispetto ai liquidi polari, come l'acqua. L'idrofilicità dei materiali cartacei è determinata dai numerosi gruppi idrossile presenti sulla superficie della cellulosa che interagiscono con l'acqua creando legami idrogeno. Un metodo per aumentare l'idrorepellenza dei materiali cartacei – e poterli, quindi, utilizzare a contatto con alimenti umidi – è rendere le superfici altamente apolari.

Utilizzando la tecnologia al plasma (vedi par. 10.1.1) è possibile deporre su superfici cartacee film di circa 200-300 nm di polisilossani, polimeri inorganici il cui scheletro è costituito da una catena di atomi di silicio; la presenza nei polisilossani di numerosi gruppi metilici rende le superfici sulle quali sono stati depositi altamente apolari e quindi idrorepellenti.

3.1.4.2 Utilizzo di additivi

In questo caso una nuova specie chimica viene aggiunta al materiale affinché sia disponibile all'interfaccia e ne riduca la tensione superficiale. Ne sono esempio gli additivi antistatici e quelli antifog, ossia anti-condensa. Questi ultimi vengono aggiunti alla matrice polimerica in fase di lavorazione; hanno una natura chimica generalmente incompatibile con quella del polimero con il quale sono miscelati e, come risultato, tendono a portarsi spontaneamente sulla superficie del materiale. Questi additivi sono attivatori di superficie in grado di ridurre la tensione superficiale delle gocce d'acqua che potrebbero formarsi all'interno di una confezione in seguito a fenomeni di condensazione. In questo modo, l'angolo di contatto delle gocce d'acqua si riduce drasticamente e viene favorita la loro dispersione sulla superficie del materiale. Questo effetto aiuta a mantenere il giusto grado di trasparenza del materiale di confezionamento, esaltandone le caratteristiche estetiche e, entro certi limiti, impedendo alla condensa di contribuire al peggioramento delle caratteristiche qualitative del prodotto.

3.1.4.3 Realizzazione di rivestimenti o di coating

Nell'operazione di rivestimento una nuova specie chimica ricopre la superficie del materiale, esponendo all'interfaccia un materiale con natura chimica diversa. È il caso, per esempio, della spalmatura di un *primer* (promotore di adesione) per favorire il processo di laminazione di materiali diversi per la realizzazione di strutture multistrato. L'incompatibilità tra le superfici dei diversi strati rende necessaria la deposizione alla loro interfaccia di un'apposita sostanza che modifichi le energie superficiali e permetta la deposizione ottimale dell'adesivo. In questo modo i due materiali aderiranno perfettamente.

3.2 Proprietà termiche

In termini generali le proprietà termiche di un materiale sono quelle che descrivono il suo comportamento in risposta alle sollecitazioni termiche, nel corso di un processo di scambio termico o in conseguenza di una variazione di temperatura (riscaldamento, raffreddamento). Trasferimenti di calore possono riguardare gli imballaggi alimentari durante le operazioni di risanamento termico (pastorizzazione o sterilizzazione post-confezionamento) oppure durante la produzione, il riempimento o la chiusura (saldatura) del contenitore; le variazioni di temperatura, in genere, riguardano le condizioni di stoccaggio o di distribuzione. Le principali proprietà termiche che interessano il settore dei materiali di confezionamento sono la *conducibilità termica*, la *capacità termica*, i *coefficienti di dilatazione termica*, gli *intervalli utili di temperatura*, le *temperature di transizione* e il *potere calorifico*.

3.2.1 Conducibilità termica

L'attitudine di una determinata sostanza (non solo solida, ma anche liquida o gassosa) a trasmettere calore per conduzione viene definita conducibilità termica e corrisponde alla quantità di calore trasferito perpendicolarmente a una superficie di area unitaria, a causa di un gradiente di temperatura, nell'unità di tempo e in condizioni stabili. Tale trasferimento è dovuto esclusivamente al gradiente di temperatura.

Considerando un tratto infinitesimo di un materiale, la conducibilità termica può essere espressa dalla legge di Fourier, che regola i fenomeni stazionari (ossia costanti nel tempo) di conduzione del calore:

$$\varphi = -\lambda A \frac{dT}{dx} \quad (3.5)$$

dove:

φ = flusso di calore, ossia la quantità di calore nell'unità di tempo (W);

A = area superficiale interessata dal flusso di calore (m²);

λ = conducibilità termica, ossia il coefficiente di proporzionalità tra flusso termico e gradiente di temperatura (W m⁻¹ °C⁻¹);

dT/dx = gradiente di temperatura (°C m⁻¹).

Unità di misura equivalenti sono: kcal m⁻¹ h⁻¹ °C⁻¹; J m⁻¹ s⁻¹ °C⁻¹ (1 kcal m⁻¹ h⁻¹ °C⁻¹ corrisponde a 1,163 W m⁻¹ °C⁻¹). La conducibilità termica dipende dalle caratteristiche fisico-chimiche del materiale e consente di classificare i materiali in isolanti e conduttori termici, a seconda che il suo valore sia più o meno elevato. Quanto più basso è il valore di conducibilità termica, tanto migliore è il potere isolante del materiale stesso, ovvero il materiale con più basso valore di conducibilità possiede la più elevata resistenza alla trasmissione di energia. In generale i materiali isolanti hanno un valore di λ inferiore a 1 W m⁻¹ °C⁻¹.

Come appare evidente dalla tabella 3.3, almeno un ordine di grandezza separa i materiali metallici da tutti gli altri e quelli organici mostrano i valori più bassi in assoluto; a parità di spessore, quindi, un trasferimento di calore sarà più veloce quando interesserà una superficie di metallo rispetto a una di vetro o di plastica. Anche considerando solo le materie plastiche, tuttavia, si osservano differenze significative, che possono giustificare differenti utilizzi dei diversi polimeri. I valori di conducibilità termica sono sicuramente influenzati da molteplici fattori, tra i quali la composizione chimica del materiale, la densità del materiale e la struttura molecolare del materiale.

Tabella 3.3 Conducibilità termica a temperatura ambiente di alcuni materiali utilizzati per la fabbricazione di imballaggi (valori indicativi)

Materiale	Conducibilità termica ($W m^{-1} °C^{-1}$)
Alluminio	210-236
Acciaio inox	15-50
Vetro	1,0-1,3
Polietilene a bassa densità	0,48-0,50
Polivinilcloruro	0,16-0,19
Carta e Cartone	0,12-0,25
Legno	0,11-0,21
Polipropilene	0,10-0,22
Cartone ondulato	0,060-0,064
Sughero	0,033-0,048
Polistirene espanso	0,03-0,05

Considerato che a 20 °C l'aria ha una conducibilità termica di 0,02 W m⁻¹ °C⁻¹, si comprende perché materiali espansi come il polietilene o il polistirene o, ancora, come il cartoncino ondulato, abbiano a parità di spessore caratteristiche isolanti. Si tratta, infatti, di strutture che contengono spazi vuoti, e quindi aria che riduce la conducibilità termica degli stessi materiali.

3.2.2 Capacità termica e calore specifico

La capacità termica (C) è la quantità di calore da fornire a un corpo per ottenere un innalzamento unitario della sua temperatura ed è espressa dalla seguente relazione:

$$C = \frac{Q}{T_2 - T_1} \quad (3.6)$$

dove:

Q = calore assorbito (J);

T_1 e T_2 = temperatura (°C);

C = capacità termica (J °C⁻¹).

Unità di misura equivalente possono essere kcal °C⁻¹. Se è riferita all'unità di massa la capacità termica "massica" viene definita "calore specifico", secondo la relazione:

$$C_p = \frac{Q}{(T_2 - T_1)m} \quad (3.7)$$

dove:

C_p = calore specifico (J kg⁻¹ °C⁻¹);

Q = calore assorbito (J);

T_2 = temperatura finale (°C);

T_1 = temperatura iniziale (°C);

m = massa del materiale (kg).

Le unità di misura del calore specifico sono dunque J kg⁻¹ °C⁻¹ oppure le equivalenti kcal kg⁻¹ K⁻¹ e kcal kg⁻¹ °C⁻¹.

Tabella 3.4 Capacità termica massica (calore specifico) di alcuni materiali utilizzati per la fabbricazione di imballaggi (valori indicativi)

Materiale	Calore specifico ($\text{kJ kg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)
Legno	2,30-2,70
Polietilene a bassa densità	2,20-2,30
Sughero	1,70-2,05
Carta	1,34-1,88
Alluminio	0,88-0,96
Vetro	0,50-0,75
Acciaio inox	0,46-0,51

La capacità termica e il calore specifico dipendono dalla natura chimica della sostanza considerata e dalla temperatura. Sono costanti solo per piccole variazioni di temperatura e lontano dalle temperature di transizione di fase. Brusche variazioni del calore specifico di un materiale indicano, infatti, transizioni non solo di fase ma anche strutturale (per esempio, passaggio da stato cristallino a liquido o viceversa). Alcuni valori relativi al calore specifico di diversi materiali ed espressi in $\text{kJ kg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ sono riportati in tabella 3.4.

Anche considerando questa proprietà, ci si rende conto della maggiore attitudine dei materiali metallici, e inorganici in generale, ai processi di trasferimento del calore: è infatti necessario fornire più energia ai materiali organici per innalzarne la temperatura. A questo proposito, tuttavia, non si deve trascurare il fatto che gli spessori dei materiali plastici e degli accoppiati di carta e plastica sono decisamente inferiori a quelli degli imballaggi metallici o dei contenitori di vetro (anche di un ordine di grandezza) e che la minore distanza da compiere e la massa inferiore da riscaldare può in definitiva rendere più conveniente trattare termicamente un imballaggio realizzato con questi materiali.

3.2.3 Coefficienti di dilatazione termica

Generalmente, tutti i solidi si espandono quando vengono riscaldati e si contraggono se raffreddati. È dunque importante conoscere come si comportano i materiali in relazione alla dilatazione termica. Questa proprietà è dovuta a un aumento della distanza media tra i costituenti del materiale (atomi, molecole, ioni) rispetto alle loro posizioni di equilibrio ed è inversamente proporzionale alla forza di legame. La dilatazione termica può essere quantificata attraverso i cosiddetti "coefficienti di dilatazione termica" che esprimono la variazione di una lunghezza, di una superficie o di un volume per una data variazione di temperatura a pressione costante. Le leggi che descrivono la dipendenza dalla temperatura della lunghezza o del volume di un provino di materiale, hanno la seguente forma generale:

$$l = l_0 (1 + \alpha T); \alpha = (l - l_0) / l_0 T \quad (3.8)$$

$$v = v_0 (1 + \beta T); \beta = (v - v_0) / v_0 T \quad (3.9)$$

dove:

l e v = lunghezza e volume alla temperatura T ($^\circ\text{C}$)

l_0 e v_0 = lunghezza e volume a 0 $^\circ\text{C}$

α e β = coefficienti di dilatazione lineare e cubica (volumica) ($^\circ\text{C}^{-1}$).

Tabella 3.5 Coefficiente di dilatazione termica (α) di alcuni materiali utilizzati per la fabbricazione di imballaggi (valori medi indicativi)

Materiale	α ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)
Polipropilene	120×10^{-6}
Nylon	80×10^{-6}
Polivinilcloruro	70×10^{-6}
Alluminio	24×10^{-6}
Acciaio inox	14×10^{-6}
Ferro	12×10^{-6}
Vetro comune	$8,5 \times 10^{-6}$
Vetro pirex	$3,6 \times 10^{-6}$
Legno	4×10^{-6}
Ceramica	3×10^{-6}

In genere α è 1/3 di β ; in ogni caso, entrambi i coefficienti dipendono dalla temperatura; è possibile ritrovare tabulati i valori medi relativi all'intervallo di temperatura 0-100 °C, alcuni di questi sono riportati nella tabella 3.5. Sebbene abbia notevole importanza pratica, non è comune trovare questa proprietà fisica nelle schede tecniche dei materiali di confezionamento. La riduzione di superficie di un materiale di avvolgimento, per un abbassamento di temperatura, può determinare sul prodotto confezionato forti tensioni, che possono anche causare danni meccanici al prodotto stesso; per contro, un aumento di temperatura nel corso della distribuzione può dilatare un imballaggio provocando deformazioni indesiderate. Infine, per imballaggi permeabili e con elevati coefficienti di dilatazione, l'alternanza caldo-freddo può determinare un "effetto polmone" con conseguenze rilevanti anche sugli scambi gassosi e, potenzialmente, sulla conservabilità del prodotto confezionato.

3.2.4 Intervallo utile di temperatura (intervallo di impiego)

La lavorazione e numerose applicazioni dei materiali richiedono la conoscenza dell'intervallo utile di impiego. Generalmente il limite inferiore di tale intervallo è rappresentato dalla temperatura di massima fragilità, in riferimento alle sollecitazioni meccaniche potenziali, e quello superiore dalla temperatura di distorsione o di rammollimento. Sono queste ultime temperature (le massime sopportabili) che vengono comunemente indicate tra le fondamentali caratteristiche dei materiali, anche perché – fatte poche eccezioni (vedi oltre la temperatura di transizione vetrosa) – quelle minime sono sempre al di sotto dei normali campi di impiego (tabella 3.6)

3.2.4.1 Intervallo di saldatura

È l'intervallo di temperatura nel quale è possibile effettuare una saldatura termica tra due punti dello stesso materiale. È una delle numerose proprietà fisiche definite di "macchinabilità"; la sua conoscenza e il suo controllo consentono, infatti, di ottimizzare le operazioni di confezionamento o di produzione dei contenitori sulle macchine automatiche destinate allo scopo. Un ampio intervallo permette, ovviamente, maggiore flessibilità di impiego e il corretto uso delle temperature di saldatura rende possibile raggiungere le più alte velocità di

Tabella 3.6 Intervalli di temperatura di impiego per alcuni materiali utilizzati per la fabbricazione di imballaggi (valori indicativi)

Materiale	T_{min} (°C)	T_{max} (°C)
Foglio di alluminio	-40	350
Acciaio inox	-40	350
Vetro	*	350
Polietilene ad alta densità	-90	80
Polietilene a bassa densità	-40	80
Polipropilene	0	110
Polivinilcloruro	-10	60
Polivinilcloruro plastificato	-50	60
Polistirene	-40	70
Poliestere amorfo	-60	65-70
Poliestere cristallizzato	-60	220-230
Poliammide (Nylon 6)	-40	80-120
Policarbonato	-190	130
Cellophane	-18	180

* Dipende dallo shock termico

confezionamento e, quindi, le maggiori produttività. D'altra parte, un intervallo di saldatura che corrisponde ad alte temperature comporterà maggiori spese energetiche delle operazioni connesse alla produzione degli imballaggi o al condizionamento dei prodotti.

3.2.4.2 Resistenza allo shock termico

La resistenza allo shock termico dipende essenzialmente dal coefficiente di dilatazione termica e di conducibilità termica di un materiale. Se la superficie e il cuore del materiale si raffreddano con velocità diverse a causa di uno sbalzo termico e se, durante il raffreddamento, si hanno forti variazioni di volume, vengono a crearsi stati tensionali che possono anche portare alla rottura del materiale. La frattura nasce dall'insorgere di tensioni meccaniche all'interno del materiale dovute anche a gradienti di temperatura o ad *anisotropicità del materiale*. I materiali, in particolare quelli fragili come il vetro, possono andare incontro a frattura in seguito a brusche variazioni di temperatura. I test di resistenza allo shock termico prevedono cicli di riscaldamento seguiti da rapidi raffreddamenti, fino alla rottura del pezzo o al raggiungimento di un prestabilito numero di cicli. La resistenza dei materiali viene valutata sulla base del numero e dell'ampiezza dei cicli a cui riescono a resistere.

3.2.5 Potere calorifico e contenuto energetico

Il potere calorifico corrisponde alla quantità di energia ricavabile per combustione dei materiali; le unità di misura impiegate per esprimerlo sono kJ g^{-1} (o gli equivalenti MJ kg^{-1}) e kcal g^{-1} . Naturalmente questa proprietà termica è di interesse esclusivo per i materiali organici per i quali è possibile una termo-distruzione e, potenzialmente, un recupero di energia in processi di smaltimento correttamente eseguiti. Questa caratteristica dei materiali, in effetti, può essere presa in considerazione nella valutazione globale dell'impatto ambientale

Tabella 3.7 Potere calorifico e contenuto energetico di alcuni materiali (valori indicativi)

Materiale	Contenuto energetico (MJ kg⁻¹)	Potere calorifico (MJ kg⁻¹)
Vetro	17,3	0
Foglio di alluminio	260	0
Banda stagnata	39	0
Materiali cellulosici	87	15-30
Polietilene/Polipropilene	68	34-46
Poliestere	97	19-30
Polistirene	94	32-42
Polivinilcloruro	59	15-21
Legno	-	16-20
Petrolio	-	38-43
Carbone	-	25-30
Rifiuti urbani	-	8-17

dei diversi materiali utilizzati e ha assunto recentemente notevole importanza. Per offrirne un'interpretazione più completa e comparata, nella tabella 3.7 vengono riportati i valori relativi ad alcuni materiali di confezionamento e ad alcuni combustibili, assieme al *contenuto energetico*, che rappresenta (espresso con le stesse unità di misura) l'energia totale richiesta per la loro produzione.

3.2.6 Temperature di transizione

Per transizione di fase si intende la trasformazione di un sistema termodinamico da una fase a un'altra. Le temperature di fusione, di cristallizzazione e di transizione vetrosa sono quelle che interessano maggiormente i materiali di packaging nel corso delle operazioni di produzione, trasformazione e lavorazione. Nel caso dell'alluminio può essere utile considerare anche la temperatura di evaporazione, ma a pressioni molto ridotte; infatti nell'operazione di metallizzazione l'alluminio viene depositato in strato sottilissimo su carte e film plastici condensando sulla loro superficie vapori del metallo generati in appositi impianti (vedi oltre la "tecnica di metallizzazione in alto vuoto").

La *temperatura di fusione* (T_m) è la temperatura alla quale, per un determinato valore di pressione (generalmente assunto pari a 1 atmosfera), fase solida e fase liquida coesistono in equilibrio termodinamico, cioè senza che vi sia transizione tra le due fasi. Tale temperatura è importante per tutti i materiali, organici e inorganici, e diventa fondamentale per quelli destinati a raggiungere una forma finale attraverso fasi di lavorazioni che prevedono la solidificazione a partire da un liquido o da un materiale semisolido. I materiali che hanno un'organizzazione cristallina presentano una temperatura di fusione ben precisa alla quale si ha il passaggio diretto dallo stato solido allo stato liquido. In questo caso, infatti, il calore assorbito dalla sostanza durante la fusione viene utilizzato per rompere i legami interatomici o intermolecolari che formano il reticolo cristallino. I materiali amorfi, come il vetro e molti polimeri plastici, presentano una struttura disordinata, analoga a quella dei liquidi. Questa loro caratteristica chimica fa sì che, in seguito al riscaldamento, prima rammolliscano e poi passino gradualmente allo stato liquido, senza manifestare una temperatura di fusione ben definita.

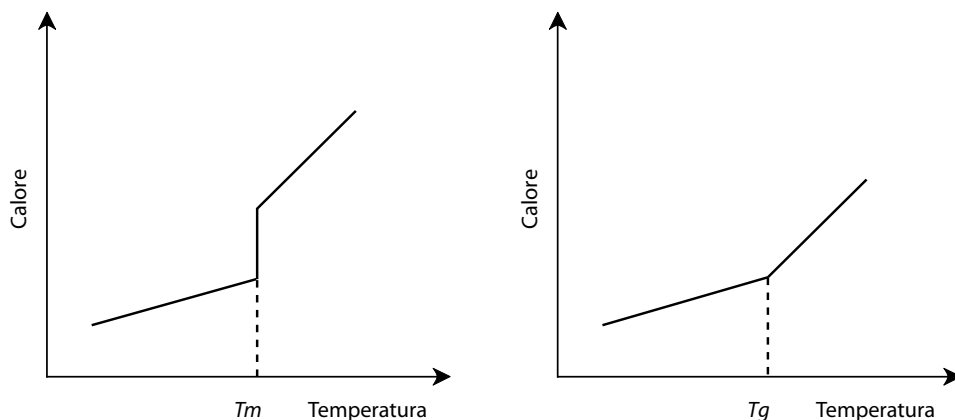


Figura 3.4 Relazione calore fornito-temperatura per un solido cristallino (a sinistra) e per un solido amorfo (a destra)

Per comprendere meglio questa caratteristica si può fare riferimento alla figura 3.4, nella quale è mostrata la relazione tra calore fornito e temperatura per un materiale solido completamente cristallino e uno completamente amorfo. I grafici mostrano la quantità di calore aggiunta al materiale (sull'asse delle ordinate) e la temperatura che si ottiene con una determinata quantità di calore (sull'asse delle ascisse). Per un materiale completamente cristallino (grafico di sinistra), la temperatura aumenta proporzionalmente al calore fornito, fino al raggiungimento della temperatura di fusione. La fusione richiede calore e durante tale processo l'aumento di temperatura si arresta (calore latente di fusione), per poi riprendere a fusione avvenuta. Per un materiale completamente amorfo il grafico che si ottiene è differente: in seguito al riscaldamento non si ha un'interruzione ma solo un aumento dell'inclinazione in corrispondenza della cosiddetta *temperatura di transizione vetrosa* (T_g).

Il diverso comportamento dei materiali che a temperatura ambiente si trovano allo stato cristallino e amorfo è da ascrivere ai moti termici tra gli atomi e le molecole dai quali sono costituiti. In un materiale, sia amorfo sia cristallino, allo stato solido le forze attrattive tra le particelle prevalgono sull'effetto dell'agitazione termica. Entro un certo intervallo di temperatura, la libertà di movimento rimane invariata. Se si somministra calore a un solido cristallino, l'energia delle particelle (atomi, molecole, ioni ecc.) aumenta, finché a una temperatura ben precisa (che corrisponde alla temperatura di fusione) acquista un valore sufficiente per allentare le forze attrattive tra i costituenti del materiale e rompere la struttura ordinata delle molecole, trasformando il solido in un liquido. Fornendo invece calore a un solido amorfo, l'energia delle particelle aumenta progressivamente e solo in corrispondenza della temperatura di transizione vetrosa (T_g) si raggiunge un'energia sufficiente per fare muovere in modo sincronizzato le molecole, senza che si abbia rottura netta della struttura. In corrispondenza della temperatura di transizione vetrosa si registrano, dunque, la minima mobilità delle molecole e una riduzione significativa del volume libero. In altre parole, a temperature inferiori a T_g il libero movimento delle molecole è impedito e il materiale si comporta da solido rigido (o vetroso) in una conformazione di minima energia. In questo stato il materiale è indeformabile e la sua viscosità è elevatissima. A temperature superiori a T_g il volume libero cresce rapidamente con la temperatura fornendo sufficiente spazio per il movimento

Tabella 3.8 Temperature di fusione e di transizione vetrosa per alcuni materiali utilizzati per la fabbricazione di imballaggi (valori indicativi)

Materiali	T fusione (°C)	T transizione vetrosa (°C)
Alluminio	660	–
Vetro	1.450*	1.450
Acciaio inox	1.430	–
Stagno	232	–
Polipropilene	160-180	–25/–20
Polivinilcloruro	212	87
Poliammide (Nylon 6.6)	210-260	50
Cellulosa	–	40
Polimetilacrilato (plexiglass)	100*	100
Polistirene atattico	94*	94
Polietilene ad alta densità	130-140	–110/–125
Polietilene a bassa densità	100-115	–90/–25
Polietilentereftalato	210-265	66-80
Policarbonato	220	150

* Materiale amorfo

delle molecole e il materiale si trova in uno stato gommoso caratterizzato da una viscosità elevata ma non quanto quella dello stato vetroso.

La temperatura di transizione vetrosa è dunque una temperatura molto importante per i materiali che, a temperatura ambiente, si trovano allo stato amorfo o semicristallino (che dunque presentano, nella loro struttura, sia zone cristalline sia zone amorfe). Come si è detto, per i polimeri amorfi o semicristallini non è possibile definire esattamente una temperatura di fusione (poiché il passaggio di stato non è netto, ma corrisponde a un progressivo rammollimento del materiale) e si indica, più convenientemente, un intervallo termico che corrisponde al comportamento viscoelastico del polimero e/o alla fusione dei cristalliti (zone del polimero con organizzazione cristallina). I polimeri amorfi che presentano zone di cristallinità sono dunque caratterizzati sia da una temperatura di transizione vetrosa sia da una temperatura di fusione. In particolare, la parte amorfa subirà solo la transizione vetrosa, mentre la parte cristallina solo la fusione.

Come si può dedurre dai dati riportati nella tabella 3.8, per alcuni materiali la temperatura di transizione vetrosa è positiva e anche superiore a quella ambientale, mentre per altri è abbondantemente inferiore a 0 °C. Alcuni polimeri, infatti, sono utilizzati a temperature superiori alla loro temperatura di transizione e altri a temperature inferiori. Le plastiche rigide, come il polistirene, negli impieghi più comuni sono utilizzate a temperature inferiori alla loro temperatura di transizione, ossia allo stato vetroso; infatti la T_g del polistirene (intorno a 100 °C) è molto superiore alla temperatura ambiente. Al contrario, polimeri come il polietilene e il polipropilene sono usati a temperature superiori alla loro T_g , cioè allo stato gommoso. Questa differenza, come già sottolineato, dipende dalla possibilità di movimento delle catene: una catena polimerica che si muove facilmente avrà una T_g molto bassa, mentre una che non si muove altrettanto facilmente ne avrà una molto alta. Infatti, più un polimero può muoversi facilmente, meno calore è necessario affinché le catene inizino a muoversi e a liberarsi dal rigido stato vetroso per passare allo stato gommoso. La temperatura di transizione vetrosa è dunque una grandezza propria di ogni polimero amorfo.

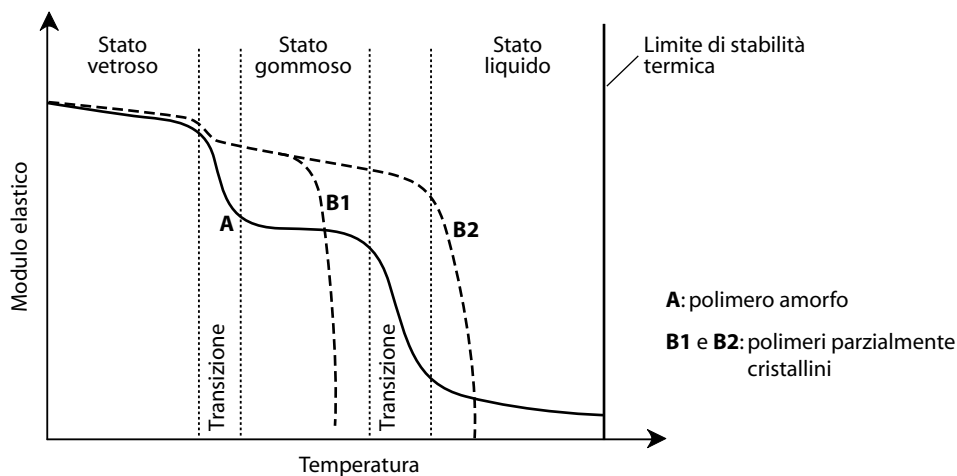


Figura 3.5 Influenza della temperatura sul profilo di rigidità di polimeri amorfi e semicristallini caratterizzati da stesso valore di T_g .

Se il polimero presenta un valore di T_g più elevato di quello desiderato per la sua lavorabilità, è sufficiente utilizzare sostanze o materiali plastificanti. Si tratta di piccole molecole che, disponendosi tra le catene polimeriche, le distanziano una dall'altra determinando un aumento del volume libero. In tali condizioni le catene hanno possibilità di scorrere una vicino all'altra e quindi di muoversi liberamente a temperature inferiori rispetto a quelle che sarebbero necessarie senza l'aggiunta di plastificante. In questo modo un polimero può essere reso più flessibile e più facile da lavorare abbassandone la T_g .

Molte caratteristiche fisiche dei materiali dipendono dalla T_g : in particolare il comportamento in risposta a sollecitazione meccanica, i fenomeni di diffusione e il comportamento alle variazioni di temperatura. Per esempio, per quanto concerne i polimeri termoplastici (vedi cap. 8), al crescere della temperatura il comportamento meccanico di un polimero amorfo si differenzia molto da quello dei polimeri parzialmente o altamente cristallini (figura 3.5).

A temperature inferiori alla loro T_g i polimeri hanno modulo di elasticità (vedi par. 3.3.2.1) simile a quello del vetro e mostrano pertanto elevata rigidità. In tali condizioni non possono essere plasmati nella forma voluta. A temperature superiori alla T_g , il modulo di elasticità di un polimero semicristallino può variare anche di poco; in genere tale parametro meccanico subisce una prima diminuzione alla T_g , ma il materiale continua a mantenerlo significativamente diverso da zero fino alla T_m . Infine, al raggiungimento della T_m il modulo elastico tende rapidamente a zero, poiché a queste temperature il materiale si comporta come liquido viscoso.

Nei polimeri amorfi il modulo di elasticità subisce una drastica diminuzione per temperature superiori alla T_g , in corrispondenza della quale il materiale si comporta come liquido viscoso e presenta un modulo di rigidità trascurabile. In altre parole, si riduce la forza necessaria per determinare una deformazione del materiale che quindi riduce la sua rigidità. Nello stato gommoso, dunque, sotto l'effetto di forze esterne, le catene del polimero amorfo, essendo in uno stato altamente disordinato, possono cambiare conformazioni e il materiale subisce una deformazione reversibile. Grazie a queste caratteristiche il polimero termoplastico può essere modellato nella forma voluta.

3.3 Proprietà meccaniche

Comprendono quelle proprietà fisiche che descrivono il comportamento di un solido sottoposto all'applicazione di una forza, che può essere rappresentata dal peso del corpo stesso o da una sollecitazione esterna. La conoscenza delle prestazioni meccaniche di un imballaggio, o di un materiale di confezionamento, è sempre di fondamentale importanza per valutare l'idoneità a un determinato impiego e per discriminare tra materiali simili; le prestazioni meccaniche sono, infatti, sempre comprese nelle specifiche tecniche che accompagnano la fornitura di un materiale e comprendono le proprietà di frizione e di resistenza, la risposta a stress dinamici e la durezza.

3.3.1 Resistenza allo scorrimento (frizione)

La resistenza allo scorrimento di una superficie su un'altra, definita anche frizione, è una proprietà di notevole interesse per molti materiali e oggetti destinati al contatto con alimenti. La riduzione delle forze di frizione tra due materiali o tra un materiale e una superficie di contatto consente, infatti, di raggiungere le massime velocità sulle macchine di stampa, di laminazione e confezionamento e di evitare possibili "fermi macchina" dovuti, per esempio, a rotture del materiale durante lo svolgimento da una bobina, il trascinarsi sulle parti di una macchina ecc. Altre volte, invece, è importante aumentare il livello di frizione per evitare fenomeni di scivolamento indesiderati: per esempio, quando si ricorre all'impilamento di diverse confezioni nel corso delle operazioni di stoccaggio e di distribuzione. Il differente comportamento dei materiali allo scorrimento è da ascrivere a molteplici ragioni anche molto diverse, come la finitura superficiale, la natura chimica, le cariche elettrostatiche di superficie, l'affioramento di additivi o ingredienti e la stampa.

La resistenza di un materiale allo scorrimento viene generalmente espressa attraverso il coefficiente di frizione (indicato come COF), definibile come il rapporto tra la forza di frizione tangenziale che si oppone allo scorrimento (F) e la forza peso (F_g) che agisce perpendicolarmente sulle due superfici di contatto; di conseguenza, essendo un rapporto tra due forze, il COF è una grandezza adimensionale:

$$COF(f) = \frac{F}{F_g} \quad (3.10)$$

In realtà è possibile distinguere tra COF statico e COF dinamico: il coefficiente di frizione statico fa riferimento alla forza F necessaria per vincere la resistenza all'avvio del movimento di una superficie sull'altra, mentre il coefficiente di frizione dinamico si riferisce alla forza F necessaria per vincere la resistenza al movimento di una superficie che si muove su un'altra a una determinata velocità. I due coefficienti di frizione sono quindi espressi mediante la stessa equazione.

Per misurare il coefficiente di frizione si impiegano modalità di misura descritte in norme ufficiali. La più frequentemente utilizzata prevede che il film o il materiale da testare venga avvolto intorno a una slitta costituita da un blocchetto metallico di peso noto, connesso mediante una corda alla cella di carico di un dinamometro (figura 3.6). La cella di carico si muove a velocità nota e costante favorendo lo scivolamento della slitta sul piano di scorrimento. Il dinamometro registra lo sforzo di resistenza allo scorrimento della slitta: il rapporto tra la resistenza misurata all'inizio della prova (F) e il peso della slitta (F_g) corrisponde al COF statico, mentre quello tra la resistenza durante il movimento costante della slitta e il

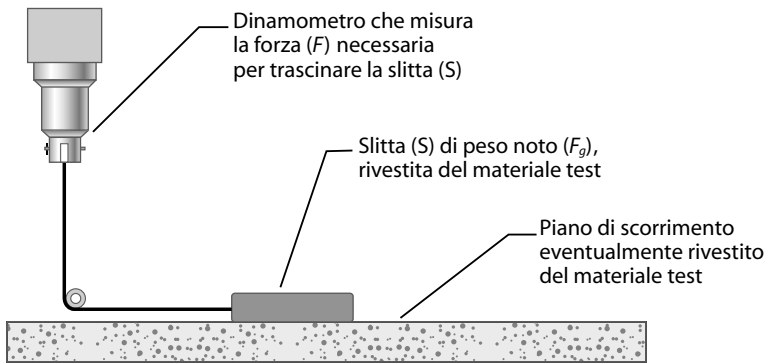


Figura 3.6 Modalità di misura del coefficiente di frizione (COF).

Tabella 3.9 Valori indicativi del coefficiente di frizione dinamico (film su film) di alcuni materiali di confezionamento

Materiale	Coefficiente di frizione
Cellophane	4,5
Polipropilene orientato	0,94
Poliestere	0,45-0,38
Polipropilene	0,34
Carta 76 μm	0,3
Polivinilcloruro 25 μm	0,27
Polietilene a bassa densità 64 μm	0,12

peso di quest'ultima, rappresenta il COF dinamico. Se il piano di scorrimento è rivestito dal materiale test si parla di COF film su film; in caso contrario si parla di COF film su materiale del piano di scorrimento. Nella tabella 3.9 sono riportati, a titolo d'esempio, i valori del coefficiente di frizione per alcuni materiali di confezionamento.

3.3.2 Resistenza meccanica

Per descrivere il comportamento di un solido in risposta alla sollecitazione di una forza applicata, è conveniente classificare dapprima il tipo e la direzione della forza in questione. A tale scopo si possono definire statiche quelle forze applicate in modo costante e per tempi discreti (per esempio, le forze che si esercitano durante l'impilamento sugli scaffali o sui piani di carico o in seguito a un avvolgimento in termoretraibile o con altri mezzi di contenimento o, ancora, per effetto della pressione interna, come nel caso delle bevande addizionate di anidride carbonica). Le forze dinamiche sono invece quelle che si esauriscono in breve tempo, come in conseguenza di un urto, di una caduta o di una vibrazione. Se si considera, invece, la direzione di applicazione, le forze che interessano i materiali di imballaggio possono essere classificate come forze di trazione, di compressione e di taglio.

Nelle situazioni reali (confezionamento, movimentazione, trasporto, stoccaggio ecc.) sono possibili, e anzi probabili, tutte le diverse combinazioni (di tipo e direzione) di appli-

cazione di una forza su un imballaggio. Tuttavia, quando si valuta la resistenza meccanica di un materiale, si ricorre per lo più a prove di sollecitazione mediante trazione, sia perché consentono di visualizzare più facilmente il comportamento meccanico sia perché, in genere, tutti i materiali si dimostrano più deboli in queste prove che in quelle di compressione. I test di compressione sono invece insostituibili quando si intende valutare non il materiale ma un manufatto finito (come scatole, casse, barattoli ecc.), in particolare per simularne l'impiego reale.

3.3.2.1 Resistenza alla trazione

Il test di resistenza alla trazione consiste nel sottoporre un provino, di forma e dimensioni rispondenti a precise specifiche, a una forza di trazione lungo il suo asse, con una velocità di deformazione controllata, sino alla rottura. La prova viene solitamente realizzata con uno strumento chiamato dinamometro. Il dinamometro tira, con un movimento lento e costante, un provino del materiale vincolato alle estremità a una coppia di pinze (afferraggi), fissate rispettivamente alla base dello strumento e su una traversa mobile (figura 3.7). Mentre il provino viene sottoposto a trazione, il dinamometro misura la forza (F) che sta esercitando e l'allungamento subito dal provino. I risultati potrebbero essere riportati in un grafico forza-lunghezza, ma in tal modo sarebbero influenzati, per esempio, dal diametro o dallo spessore del provino.

Per far sì che i valori di un test siano indipendenti dalla geometria del provino, durante la prova si preferisce misurare la sollecitazione esercitata sul provino (chiamata anche sforzo o stress) e la deformazione (o *strain*). Lo sforzo (σ) è il rapporto tra la forza esercitata e la superficie di applicazione, corrispondente alla sezione trasversale del provino, cioè al prodotto della larghezza per lo spessore.

$$\text{Stress}(\sigma) = \frac{F}{A} \quad (3.11)$$

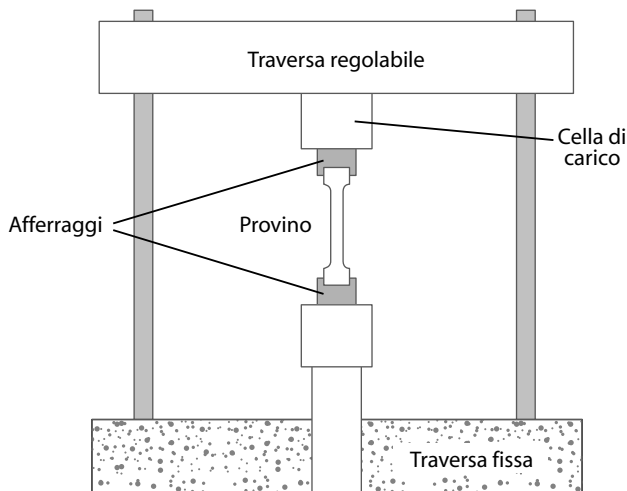


Figura 3.7 Prova di trazione mediante dinamometro.

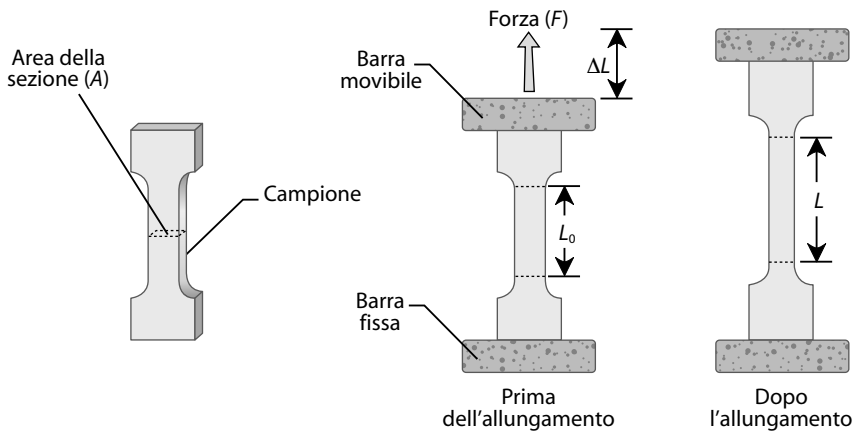


Figura 3.8 Geometria del provino realizzato con il materiale da sottoporre alle prove di trazione.

La deformazione (ϵ) non ha dimensioni, in quanto definita dal rapporto tra la variazione di lunghezza ($L - L_0$) e la dimensione originale (L_0) (figura 3.8).

$$\text{Deformazione}(\epsilon) = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (3.12)$$

Per mantenere costante la velocità, lo strumento incrementa la quantità di forza e, ovviamente, aumenta la sollecitazione sul provino fino alla rottura di quest'ultimo. La massima sollecitazione registrata, che non corrisponde necessariamente a quella di rottura, è la resistenza a trazione del materiale. Il modo più conveniente per descrivere il comportamento del provino sottoposto a una sollecitazione tensile (di trazione) è, come detto, rappresentarlo in un diagramma sforzo-deformazione (stress/strain) (figura 3.9).

Osservando la curva sforzo/deformazione si possono individuare due zone caratteristiche.

- Zona di *deformazione elastica*: corrisponde al tratto lineare della curva (con pendenza costante) e rappresenta deformazioni reversibili del materiale. In altre parole, se il provino viene scaricato riprende la sua lunghezza iniziale. Questa fase termina nel punto E che corrisponde al *limite di elasticità*, punto in cui comincia a cambiare, diminuendo, la pendenza della curva.
- Zona di *deformazione plastica*: dopo il limite di elasticità la pendenza della curva diminuisce sensibilmente. La deformazione si compone ora di una parte plastica, che non scompare eliminando la tensione e che corrisponde circa allo scostamento della curva dalla legge di proporzionalità. Si assume come parametro di questa transizione la tensione che produce uno scostamento dalla proporzionalità dello 0,2%. Per alcuni materiali la pendenza si azzerava molto rapidamente in corrispondenza della sollecitazione di snervamento (Y), per altri continua a diminuire progressivamente per lo stiramento del materiale che prosegue, in ogni caso, fino alla rottura del provino (B) che può avvenire anche per sollecitazioni inferiori alla massima registrabile durante la prova.

Per una caratterizzazione oggettiva dei materiali in forma piana (quali film, foglie o lamine di carta, plastica o metallo), la curva sforzo/deformazione consente di ricavare alcuni parametri quantitativi, spesso usati per definire le specifiche tecniche dei materiali (figura 3.10).

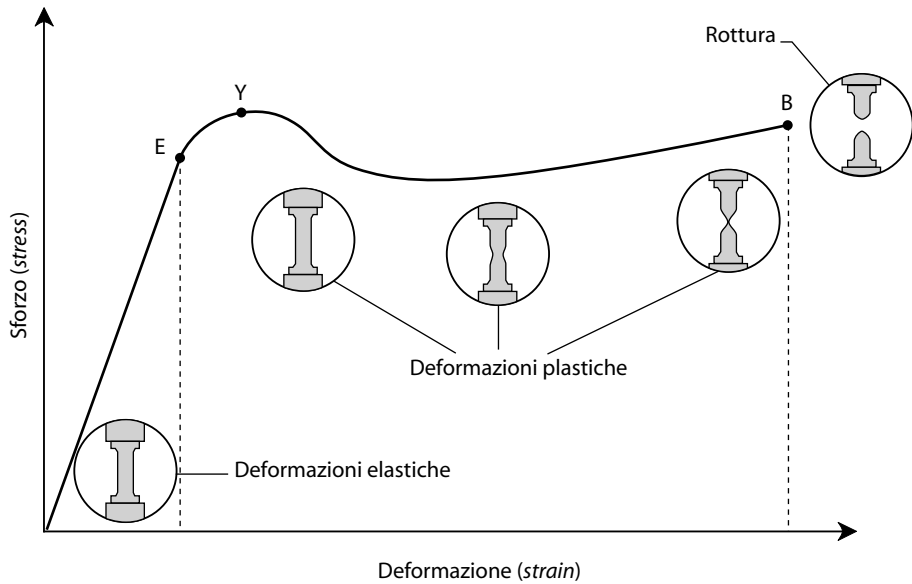


Figura 3.9 Comportamento di un provino sottoposto a trazione (curva sforzo/deformazione).

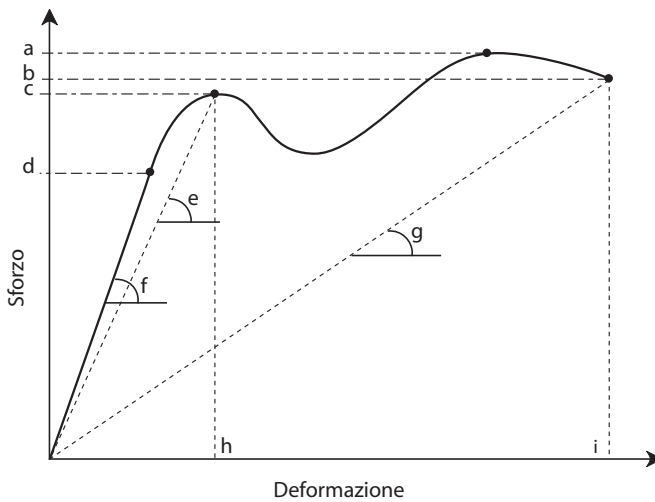


Figura 3.10 Principali parametri ricavabili da una curva sforzo/deformazione in un test di trazione. **a:** Resistenza alla trazione (N mm^{-2}); **b:** limite di rottura (N mm^{-2}); **c:** limite di snervamento (N mm^{-2}); **d:** limite di elasticità (N mm^{-2}); **e:** modulo di snervamento (N mm^{-2}); **f:** modulo di elasticità (N mm^{-2}); **g:** modulo di rottura (N mm^{-2}); **h:** allungamento allo snervamento (%); **i:** allungamento alla rottura (%).

Modulo di elasticità (modulo di Young). Espresso generalmente in MPa (N mm^{-2}); dipende dalla capacità dei legami atomici di deformarsi: durante la deformazione i legami vengono allungati ma non rotti. Il modulo di elasticità è pari al rapporto tra lo sforzo e la corrispondente deformazione sotto il limite di proporzionalità, rapporto che è costante nel tratto lineare della curva. Rappresenta una misura dell'elasticità (più basso è il modulo, maggiore è l'elasticità del materiale) e, al tempo stesso, della rigidità di un materiale (più elevato è il modulo, maggiore è la rigidità del materiale). Quando i materiali non mostrano una relazione lineare tra sforzo e deformazione, anche per sollecitazioni molto minori al limite di snervamento, si considera come modulo elastico la pendenza della tangente alla curva in corrispondenza di una piccola deformazione (spesso il 2%).

Limite di elasticità (limite di proporzionalità). Espresso in MPa (N mm^{-2}); rappresenta la massima sollecitazione che il materiale è capace di sostenere senza che si verifichi una deviazione dalla proporzionalità diretta tra sforzo e deformazione. Raggiunto il limite della deformazione elastica, un materiale si può comportare in due modi:

- il campione si rompe; nei materiali fragili, quando la forza applicata supera la forza di legame, si provoca la rottura catastrofica per l'impossibilità degli atomi di scorrere; in questo caso, si può definire il *punto di frattura fragile*;
- il campione continua a deformarsi, e la deformazione persiste anche dopo che la forza agente viene annullata.

Limite di snervamento. Espresso in MPa (N mm^{-2}). Rappresenta la sollecitazione che corrisponde alla prima significativa inflessione della curva, quando a un aumento della deformazione non corrisponde un aumento della sollecitazione e la pendenza si annulla.

Modulo di snervamento. È la pendenza del segmento lineare che unisce l'origine del diagramma al limite di snervamento ed è espresso generalmente in MPa (N mm^{-2}).

Allungamento alla rottura (o duttilità). Corrisponde alla percentuale di allungamento rispetto alla dimensione originale (deformazione) al momento della rottura del provino. A volte viene registrato anche l'*allungamento allo snervamento* o al *massimo sforzo*.

Resistenza alla trazione (sollecitazione massima). Misurata in MPa (N mm^{-2}); rappresenta la massima sollecitazione registrata, che non corrisponde necessariamente a quella di rottura.

Limite di rottura (sollecitazione di rottura). Misurato in MPa (N mm^{-2}); è lo sforzo registrato al momento della rottura del provino.

Modulo di rottura. È la pendenza del segmento lineare che unisce l'origine del diagramma al limite di rottura ed è espresso generalmente in MPa (N mm^{-2}).

Tenacità. È una misura dell'energia che un provino può assorbire prima di rompersi. Si ricava dal rapporto tra l'energia necessaria alla rottura (che corrisponde all'area sottesa alla curva) e la superficie del provino. Si esprime in $\text{N mm}^{-2} \text{ m}$ ossia in J mm^{-2} .

Resilienza. Misura il valore massimo di energia sotto forma di lavoro che può essere immagazzinata in campo elastico senza danni per il materiale, e che viene restituita scaricando il materiale stesso. In pratica si tratta dell'area sottesa dalla curva sforzo-deformazione nella parte elastica e si esprime in J mm^{-2} .

Fragilità. Se la zona di deformazione plastica è assente o molto ridotta, il punto di rottura coincide con il limite di elasticità (misurato in MPa o N mm^{-2}) e il materiale si dice fragile.

Il grafico riportato in figura 3.11 mette a confronto i diagrammi sforzo/deformazione per materiali con diverse caratteristiche di resistenza, duttilità e resilienza. La curva A è tipica di

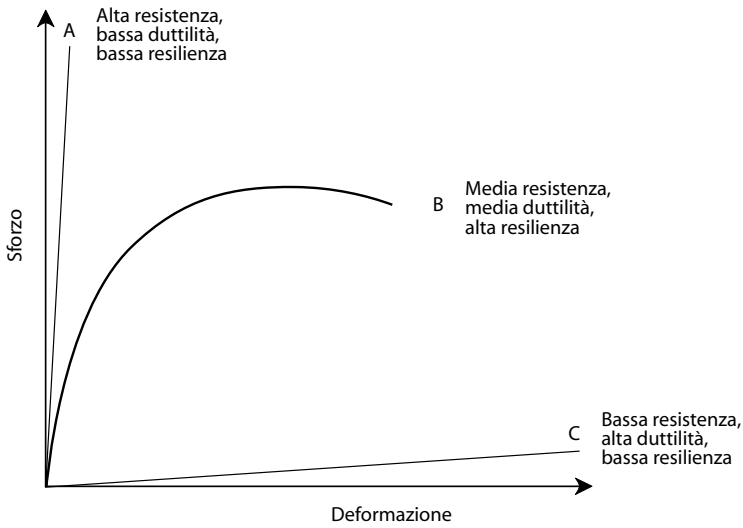


Figura 3.11 Curve di sforzo/deformazione per materiali con diversa resistenza, duttilità e resilienza.

un solido caratterizzato da alta resistenza, bassa duttilità e bassa resilienza; in questo caso, infatti, la rottura richiede molta forza ma non molta energia, come si può osservare dalla piccola area sottesa alla curva; tale campione, inoltre, presenta bassa duttilità, poiché non si allunga molto prima della rottura. Un simile materiale è resistente, ma non si deforma molto prima di rompersi ed è definito fragile. La curva B si riferisce a un campione resistente e tenace. Questo materiale non è resistente quanto quello rappresentato dalla curva A, ma l'area

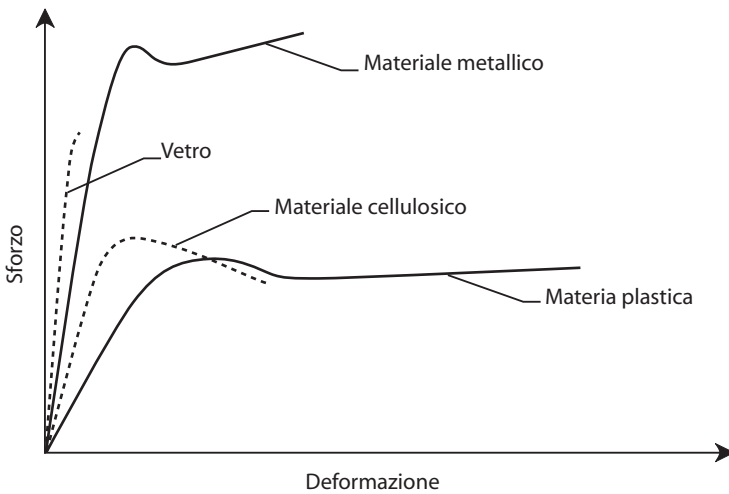


Figura 3.12 Curve di sforzo/deformazione per diversi materiali (comportamento ideale).

Tabella 3.10 Alcuni valori delle principali proprietà meccaniche misurate in test di resistenza alla trazione di alcuni materiali di confezionamento (valori indicativi)

<i>Materiale</i>	<i>Modulo di elasticità (MPa)</i>	<i>Allungamento alla rottura (%)</i>	<i>Limite di rottura (MPa)</i>
Poliestere 23 μm	4.000-5.000	50-120	170-270
Polipropilene	2.000-3.500	600-800	35-50
Alluminio	70.000	–	70-210
Banda stagnata	1.800.000	330-740	
Carta Kraft	–	–	25-115
Vetro	70.000	–	70

sottesa alla curva B è maggiore di quella sottesa alla curva A: in altre parole, il campione B assorbe più energia del campione A. Prima di rompersi il campione B si allunga molto più del campione A e tale deformazione gli permette di dissipare energia. Se un campione non può deformarsi, l'energia non viene dissipata e si ha la rottura. Il campione C, infine, è caratterizzato da bassa resistenza e bassa tenacità (come si può verificare, rispettivamente, dal basso valore di sforzo e dal basso valore dell'area sottesa) e da un'alta duttilità, avendo la capacità di allungarsi molto prima della rottura.

La figura 3.12 propone, in forma schematica e non quantitativa, i diagrammi sforzo/deformazione delle materie plastiche, di quelle cellulosiche, del vetro e dei metalli, per enfatizzare il diverso comportamento e le differenti caratteristiche generali di resistenza meccanica dei materiali impiegati per il confezionamento alimentare. La tabella 3.10 riporta i valori delle principali proprietà meccaniche dei più comuni materiali di confezionamento.

3.3.2.2 Amplificatori di sforzo

Le discontinuità, volontarie o involontarie del materiale (come microfori, tacche, spigoli e cambi di spessore), possono rappresentare dei punti di amplificazione dello sforzo applicato.

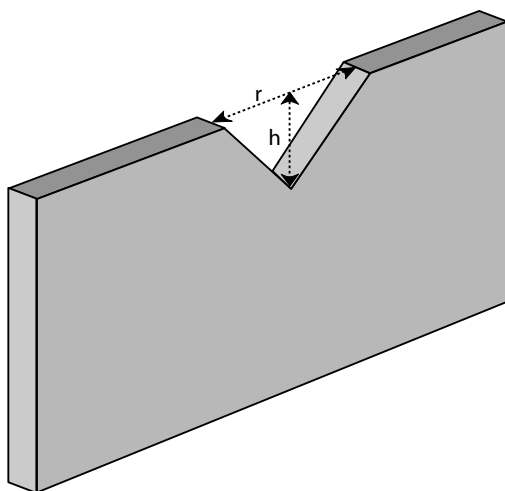


Figura 3.13 Amplificatore di sforzo: esempio di intaglio a "V".

Queste situazioni sono molto critiche per oggetti fragili, come le bottiglie di vetro o gli oggetti di ceramica, ma possono anche essere sfruttate in positivo nella realizzazione di sistemi di apertura facilitata (*easy open*).

Il fattore di intensità K (o di amplificazione dello sforzo, *stress intensity factor*), il cui superamento porta alla propagazione della rottura, dipende dalla forza applicata e dalla geometria del difetto. I casi più studiati sono quelli degli intagli a “V”, dove K dipende sia dalla lunghezza (h), sia dall’apertura (r) (figura 3.13). In forma approssimata K può essere definito dalla 3.13, che mostra come lo sforzo applicato (σ) sulla discontinuità comporti un’amplificazione proporzionale alla sua lunghezza.

$$K = \sigma\sqrt{\pi h} \quad (3.13)$$

3.3.2.3 Resistenza allo strappo

La resistenza allo strappo è una proprietà molto importante per i materiali di packaging che si trovano in forma piana. Viene infatti frequentemente misurata per i materiali cellulosici e per quelli plastici e spesso si ricava nelle due direzioni lungo le quali può essere stirato il materiale durante la fase di produzione, ossia la direzione macchina e quella trasversale. Durante una produzione continua la direzione macchina determina l’allineamento delle macromolecole (per i materiali plastici) e delle fibre (per la carta) e influenza, conseguentemente, la resistenza del materiale piano.

Test standard consentono di valutare la forza (N) per iniziare o per propagare lo strappo in un campione di opportuna forma e l’energia (espressa in N m, ossia in J) assorbita dal campione durante la formazione o la propagazione di uno strappo. Per valutare la resistenza allo strappo iniziale viene generalmente utilizzato un dinamometro, mentre per misurare la forza richiesta per propagare una fessura o una discontinuità esistente è impiegato un pendolo a impatto (figura 3.14).

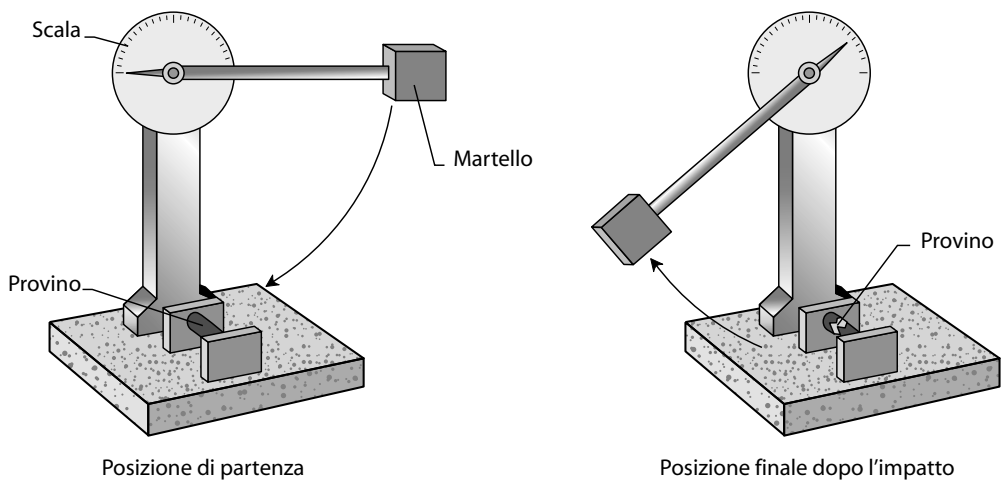


Figura 3.14 Resistenza allo strappo o all’impatto mediante strumento a pendolo.

3.3.2.4 Resistenza allo scoppio

La resistenza allo scoppio consente di conoscere il valore della pressione richiesta per ottenere la rottura del materiale in condizioni standard ed è generalmente espressa in kPa. È una caratteristica che dipende dalle proprietà tensili del materiale. La pressione viene applicata a velocità bassa e costante e può essere di tipo idraulico o pneumatico a seconda del materiale da analizzare. Il test viene realizzato sia su materiali piani (carta, cartone, film, fogli ecc.) sia su imballaggi finiti rigidi e flessibili. Per i primi si utilizza generalmente uno strumento capace di misurare la massima pressione (generata da una pompa a fluido) che un provino, serrato tra due corone circolari, è in grado di sopportare prima dello scoppio. La conoscenza di tale proprietà è spesso necessaria per le bottiglie in vetro, al fine di stabilire la resistenza a pressioni che vengono esercitate internamente. La resistenza allo scoppio consente pertanto di prevedere le prestazioni del materiale o dell'imballaggio durante l'utilizzo o di rilevare la presenza di difetti nascosti o invisibili in grado di compromettere la funzionalità del packaging.

3.3.2.5 Resistenza allo snervamento (*creep resistance*)

Il *creep* è la lenta deformazione, tempo dipendente, sotto un carico costante. Si tratta di un fenomeno ricorrente nei prodotti sottoposti a impilamento (*creep by external forces*), ma anche in prodotti contenenti liquidi sotto pressione (*creep by internal forces*), o durante riscaldamento che possono aumentare la pressione interna. Poiché dipende dal tempo, la resistenza allo snervamento può essere utilmente correlata alla vita commerciale della confezione e, in alcuni casi, anche del prodotto confezionato. Infatti la vita commerciale di un prodotto può essere limitata a causa della bassa resistenza allo snervamento dell'imballaggio.

3.3.2.6 Resistenza delle saldature

Le cause che determinano una mancata ermeticità di una confezione sono numerose e difficilmente prevedibili; tra esse, i difetti di saldatura occupano una posizione di primo piano. Ma anche in assenza di difetti di saldatura possono manifestarsi problemi, soprattutto se le saldature vengono sollecitate prima che abbiano avuto il tempo necessario per raffreddarsi, quando sono ancora molto sensibili e deboli. È quanto può accadere nelle macchine di confezionamento automatiche (vedi cap. 11) quando la saldatura neoformata viene immediatamente sollecitata dall'introduzione del prodotto o da un'azione di termoretrazione. È pertanto di estrema utilità conoscere la resistenza delle saldature a caldo e, in alcuni casi, anche in presenza di sporco, ossia di residui alimentari (polveri, liquidi ecc.) che potrebbero ridurre l'efficacia della saldatura. Per valutare tali proprietà si utilizzano strumenti in grado di misurare la forza di una saldatura calda immediatamente dopo la sua creazione e prima che il materiale sia raffreddato e abbia raggiunto la stabilità e, quindi, la sua forza massima. Gli strumenti impiegati a tale scopo sono in grado di simulare una macchina confezionatrice automatica a barra calda e possono essere programmati in funzione di diversi parametri (temperatura di saldatura, pressione di saldatura, tempo di saldatura ecc.). Dopo aver generato una saldatura, lo strumento provvede ad aprirla misurando nel contempo la forza necessaria a compiere tale azione.

3.3.2.7 Altre prove di resistenza meccanica

Con prove diverse, spesso di carattere empirico ma comunque descritte in norme ufficiali e standard internazionali, si valutano molte altre proprietà di resistenza meccanica, di impiego meno frequente ma non di minore importanza:

- prova di perforazione;
- prova di durezza per penetrazione;
- prova di fatica per torsione;
- prova di resistenza alla compressione e alla flessione;
- prova di impilamento.

In generale si tratta di test di resistenza meccanica, specifici per determinati materiali o oggetti finiti, che simulano reali condizioni di impiego o situazioni nelle quali l’imballaggio può trovarsi nel corso del trasporto o del suo utilizzo.

3.3.3 Proprietà relative a sollecitazioni dinamiche

Le sollecitazioni dinamiche sono quelle che più frequentemente causano danneggiamenti dei prodotti confezionati e che, per loro natura, è più difficile prevedere e tenere sotto controllo. Come già anticipato, corrispondono alle vibrazioni e agli impatti (urti, cadute o shock) che possono interessare i prodotti alimentari confezionati in tutte le fasi della loro distribuzione e del loro impiego. Lo studio di questi fenomeni e la progettazione di idonei sistemi di protezione sono molto più avanzati nel settore dei cosiddetti “beni durevoli”, prodotti non alimentari, costosi, spesso fragili, a volte persino pericolosi.

3.3.3.1 Vibrazioni

Corrispondono all’applicazione ripetuta di sollecitazioni compressive e tensili e interessano tutti i prodotti che subiscono un trasporto, qualunque sia il mezzo di trasporto utilizzato. La vibrazione descrive l’oscillazione o il movimento intorno a un punto di riferimento fisso. La distanza dal punto di riferimento è l’*ampiezza* e il numero di oscillazioni al secondo è la *frequenza* espressa in hertz (Hz). La frequenza e l’intensità di queste sollecitazioni sono però diverse da caso a caso (come risulta dalla tabella 3.11) ed esistono protocolli sperimentali per simulare, su speciali piattaforme vibranti, le sollecitazioni vibrazionali che caratterizzano il trasporto via mare, via aerea, su gomma e su rotaia.

Tabella 3.11 Range di frequenza delle vibrazioni durante comuni condizioni di trasporto

Mezzo di trasporto	Condizioni di trasporto e fonti di vibrazione	Range di frequenza (Hz)
Autocarro	Viaggio in autostrada:	
	– sospensioni	2-10
	– pneumatici	15-20
	– telaio ecc.	20-70
Ferrovia	Trasporto su vagoni:	
	– sospensioni	2-7
	– struttura	50-70
	– giunzioni tra rotaie	30-300
Aereo	– urti da atterraggio	2
	– struttura	1-10
	– piano di carico	2-200
	– attrezzatura fissa	<2.000

Queste prove vengono regolarmente condotte per collaudare gli imballaggi di armi, esplosivi, strumenti elettronici eccetera, ma potrebbero trovare utile impiego anche per ottimizzare il packaging alimentare. Si suppone, infatti, che molti alimenti possano essere sensibili a questo tipo di sollecitazioni; per esempio: le emulsioni, che possono andare incontro a destabilizzazione; alcuni prodotti particolati, che possono dare luogo ad agglomerazioni; quelli più fragili, che possono danneggiarsi; quelli a struttura complessa, come molti prodotti vegetali. La presenza di spazi liberi nella confezione o all'interno del prodotto, inoltre, determina sempre un'amplificazione degli effetti delle vibrazioni. La protezione che l'imballaggio può offrire in questo caso corrisponde a un'azione di assorbimento delle vibrazioni e può prevenire possibili fenomeni di risonanza che renderebbero pericolose vibrazioni che diversamente non avrebbero alcun effetto. Questa protezione dipende dalla natura del materiale e dalla frequenza e dall'intensità delle sollecitazioni vibrazionali.

3.3.3.2 Impatti

Urti e cadute sono sicuramente la causa più comune e frequente di danneggiamenti meccanici di qualsiasi prodotto confezionato e non sorprenderà che per studiare tali sollecitazioni e mitigarne gli effetti esistano ormai molte conoscenze e tecniche consolidate. Le sollecitazioni dinamiche da impatti, al contrario di quelle statiche, sono processi che comportano il trasferimento di energia, determinando nei materiali rapide onde di forze e di deformazioni variabili che possono, inoltre, essere amplificate, ridotte e riflesse dalla particolare organizzazione del prodotto confezionato e del suo imballaggio. La descrizione dei fenomeni in gioco e della necessaria protezione è pertanto piuttosto complessa e variabile a seconda dei casi.

La resistenza all'impatto di un materiale, caratteristica meccanica indicata anche con il termine *resilienza*, può essere misurata con uno strumento a pendolo (vedi figura 3.14, p. 47) e corrisponde all'energia necessaria per rompere un provino di forma definita per mezzo di una "mazza" a pendolo. L'energia dissipata nell'urto, quella necessaria per rompere il provino, sarà pari alla differenza tra l'energia potenziale che il pendolo aveva alla partenza e quella residua dopo la rottura; si potrà pertanto scrivere:

$$E_d = E_p - E_r \quad (3.14)$$

dove E_d , E_p ed E_r sono, rispettivamente, le energie dissipata, potenziale e residua. Conoscendo la massa del pendolo e la sua altezza dal piano, alla partenza e dopo la rottura le energie in gioco potranno scriversi come:

$$E_p = Wgh_1 \quad (3.15)$$

$$E_r = Wgh_2 \quad (3.16)$$

$$E_d = (h_1 - h_2) Wg \quad (3.17)$$

dove:

W = massa del pendolo (kg)

g = accelerazione di gravità ($m\ s^{-2}$)

h_1, h_2 = altezze del pendolo prima e dopo l'urto (m)

E_d, E_p, E_r = energia dissipata, potenziale e residua ($kg\ m\ s^{-2}\ m; J$)

Le altezze del pendolo possono essere ricavate da calcoli trigonometrici. Infatti – conoscendo la sua lunghezza L (m) e gli angoli α e β che forma con l'asse dello strumento all'inizio del test e dopo la rottura del campione – si potrà assumere che:

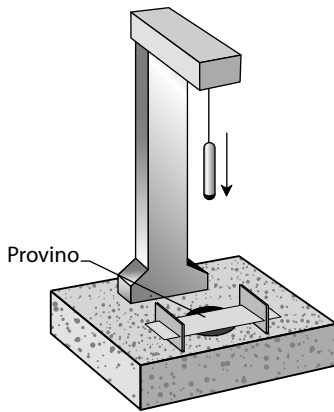


Figura 3.15 Valutazione della resistenza all'impatto mediante strumento a caduta di dardo.

$$h_1 = L (1 - \cos \alpha) \quad (3.18)$$

$$h_2 = L (1 - \cos \beta) \quad (3.19)$$

da cui deriverà:

$$E_d = (\cos \beta - \cos \alpha) W g L \quad (3.20)$$

Un altro metodo, piuttosto diffuso, per valutare la resistenza all'urto è quello detto a caduta di dardo (figura 3.15). In questo caso si misura la massa (W) di un percussore a forma di dardo che cade da un'altezza prestabilita e rompe il 50% dei provini in esame. Il provino circolare è mantenuto teso alla base dello strumento e una serie di dischi di acciaio consentono di variare la massa del dardo da 15 a 2000 g. I risultati dipendono dallo spessore del provino cui devono essere obbligatoriamente riferiti. Le percentuali di rotture sono poste in diagramma per le diverse masse del dardo, estrapolando, per regressione lineare, il valore di massa che corrisponde al 50% delle rotture.

3.3.4 Proprietà ammortizzanti (cushioning properties)

Nella sua forma finita un materiale di confezionamento dovrebbe consentire una giusta protezione nei confronti di urti, vibrazioni e, più in generale, di sollecitazioni di tipo dinamico; in altre parole, dovrebbe innanzi tutto garantire adeguata resistenza a stress statici che possono essere applicati in condizioni e momenti diversi lungo la catena distributiva e, non secondariamente, assorbire energia proveniente da stress dinamici in quantità tale da impedirne il trasferimento all'alimento. Tra le diverse strategie che possono soddisfare tali requisiti vi sono:

- la riduzione delle forze applicate per unità di area attraverso una loro distribuzione sulla superficie più ampia possibile, evitando la concentrazione del carico su una singola parte;
- la distribuzione e il posizionamento del prodotto nelle parti più resistenti della confezione, in modo da concentrare lo stress verso i punti più resistenti (tale soluzione, tuttavia, è poco applicabile per gli alimenti e anch'essa non tiene conto delle fragilità interne);
- la selezione di un materiale ammortizzante che, in seguito a un impatto, si comprime e assorbe una parte dell'energia trasmessa dalla sollecitazione dinamica, producendo un lavoro di deformazione.

Quest'ultima strategia è la più frequentemente seguita ed è quella che dà i migliori risultati. La velocità di un oggetto che cade cresce con un'accelerazione che è pari a quella di gravità ($g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$) ed è massima al momento dell'impatto, quando si annulla molto rapidamente, con una decelerazione (a) tanto maggiore quanto più breve è il tempo per annullare la velocità dell'oggetto. Se l'urto è rigido (la superficie di impatto non si deforma) tutta l'energia cinetica si trasferisce quasi istantaneamente all'oggetto, dove si annulla compiendo un lavoro di deformazione che può danneggiare seriamente l'oggetto stesso. Le conseguenze di un impatto dipendono dunque, oltre che dall'altezza e dalla massa dell'oggetto, dalla rapidità con la quale diminuisce la velocità dell'oggetto che cade e quindi dalla decelerazione che subisce.

Per limitare l'effetto di una sollecitazione dinamica (urto, caduta), l'imballaggio deve potersi deformare per assorbire parte dell'energia cinetica che possiede l'oggetto al momento dell'urto (convertendola in lavoro di deformazione del materiale); ciò corrisponde ad allungare la distanza e il tempo di arresto e quindi a ridurre il valore della decelerazione a .

L'intensità dell'impatto e la fragilità dell'oggetto possono pertanto essere descritti attraverso il rapporto tra la decelerazione al momento dell'urto (a) e l'accelerazione di gravità (g). Questo rapporto è indicato come fattore G , *fattore di fragilità* (G factor)

$$G = a/g \quad (3.21)$$

Il fattore di fragilità si riferisce al massimo shock che una confezione può sopportare senza subire danno. Quanto più fragile è un prodotto, tanto minore è il valore di G : per beni molto delicati G assume valori compresi tra 15 e 25, mentre beni molto resistenti presentano valori anche superiori a 100. Tale grandezza può essere determinata attraverso uno specifico test che prevede l'alloggiamento della confezione sopra una tavola che può muoversi verticalmente, riproducendo diverse altezze di caduta: quando, dopo la caduta, la tavola si ferma, viene misurata la decelerazione che subisce il manufatto e si osserva l'eventuale danno subito. Il test può essere condotto anche in condizioni dinamiche: una piastra di specifiche dimensioni viene fatta cadere ripetutamente da una data altezza sopra uno strato di campione ammortizzante. Il test viene ripetuto utilizzando piastre di peso e spessore diversi, lasciate cadere da altezze differenti. Il massimo shock subito in seguito all'impatto delle piastre viene misurato e rapportato allo stress statico, rappresentato dal rapporto tra la forza peso e l'area sulla quale è stata esercitata la sollecitazione.

La funzionalità di un materiale ammortizzante è legata alla possibilità di aumentare, in seguito alla sua compressione, l'intervallo di tempo necessario per ridurre la velocità e, quindi, la decelerazione (figura 3.16). In questo modo, quanto minore sarà la decelerazione cui è sottoposto un prodotto di massa nota (m), tanto minore sarà la forza di impatto (F) sul prodotto, secondo quanto indicato dall'equazione:

$$F = ma \quad (3.22)$$

Qualsiasi materiale che si deformi sotto applicazione di un carico può agire come protettivo. Attraverso la deformazione, il materiale protettivo attenua il livello di G raggiunto dal prodotto durante l'urto. L'accuratezza della misura di G è fondamentale per realizzare un packaging adeguato. Se si stimasse un valore di G troppo elevato rispetto alla reale fragilità del prodotto, la soluzione di packaging individuata potrebbe non garantire un'adeguata protezione al prodotto, essendo questo più fragile di quanto stimato. Al contrario, se si stimasse un valore di G troppo basso si potrebbe incorrere in casi di *over-packaging*, ovvero soluzioni inutilmente ingombranti e/o costose.

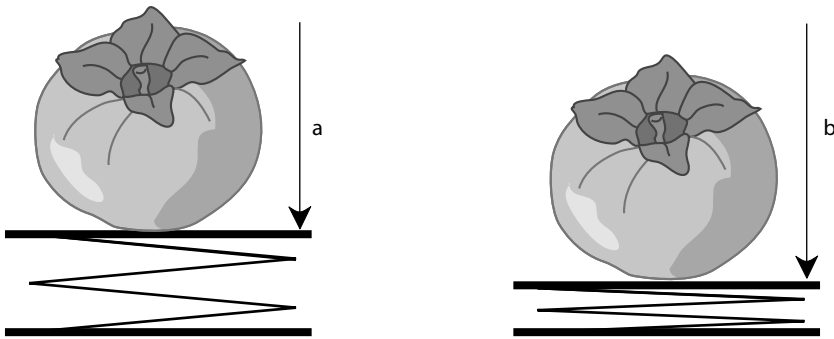


Figura 3.16 Effetto delle proprietà ammortizzanti del packaging. La possibile compressione del materiale aumenta la lunghezza di arresto (da **a** a **b**) riducendo la decelerazione e, quindi, i possibili danni al prodotto.

3.4 Proprietà elettromagnetiche

In questa categoria sono riunite tutte le caratteristiche che descrivono il comportamento di un materiale sottoposto all'irraggiamento con radiazioni elettromagnetiche (luminose o meno). Per radiazione elettromagnetica si intende la simultanea propagazione nello spazio dell'energia associata a campi elettrici e magnetici, variabili nel tempo. Tali radiazioni sono caratterizzate dalle seguenti grandezze fisiche (figura 3.17):

- frequenza f , ossia numero di oscillazioni compiute in un secondo; tale grandezza si misura in cicli al secondo o Hertz (Hz) e relativi multipli e sottomultipli;
- lunghezza d'onda λ , ossia distanza percorsa dall'onda durante un tempo di oscillazione e corrispondente alla distanza tra due massimi o due minimi dell'onda (l'unità di misura è il metro con relativi multipli e sottomultipli).

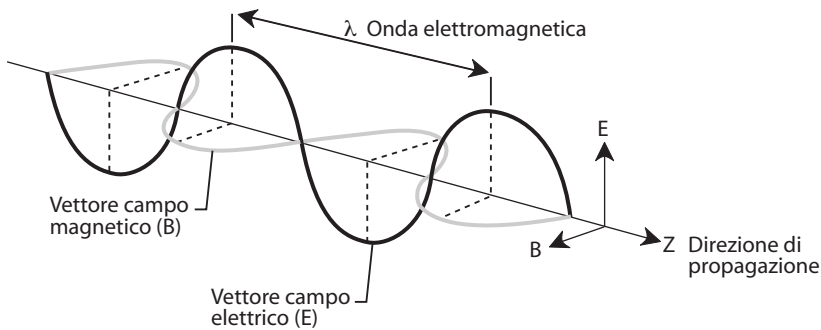


Figura 3.17 Un campo elettromagnetico è caratterizzato dalla presenza contemporanea di un campo elettrico e di un campo magnetico variabili e mutuamente dipendenti; tali campi sono tra loro perpendicolari ed entrambi perpendicolari alla direzione di propagazione.

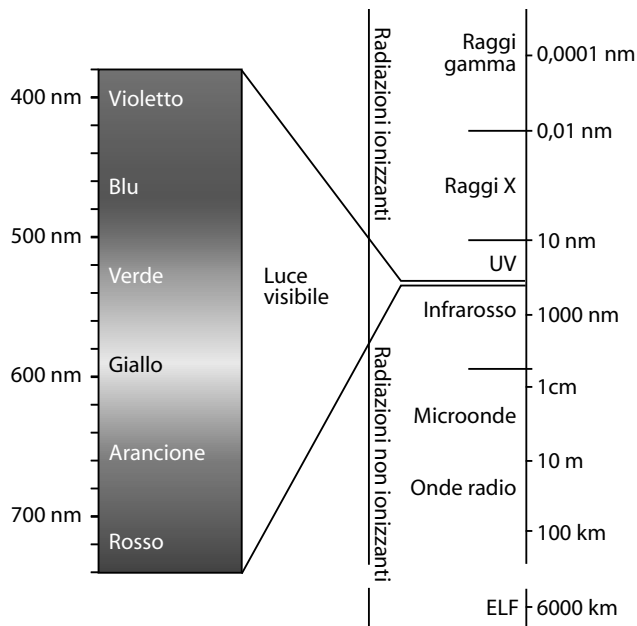


Figura 3.18 Spettro delle radiazioni elettromagnetiche; le diverse classi di onde elettromagnetiche sono ordinate a seconda della loro energia (frequenza).

Le due grandezze sono tra loro legate in maniera inversamente proporzionale attraverso la relazione $f = v/\lambda$, dove v è la velocità di propagazione dell'onda espressa in metri al secondo; ciò significa che quanto minore è la lunghezza d'onda tanto maggiore è la frequenza e quindi l'energia. La velocità di propagazione delle onde elettromagnetiche nel vuoto è di $300\,000\text{ km s}^{-1}$. Quando la propagazione avviene in un mezzo diverso dal vuoto, la velocità di propagazione c dipende dalle proprietà del mezzo attraversato. Oltre a essere legate tra loro, frequenza e lunghezza d'onda sono correlate all'energia E trasportata dall'onda, che si misura in Joule (J). L'energia associata alla radiazione elettromagnetica (nota anche come energia fotonica) è direttamente proporzionale alla frequenza dell'onda stessa attraverso la relazione $E = hf$, dove h è la costante di Planck pari a $6,626 \times 10^{-34}\text{ J s}$. Sebbene, per il Sistema Internazionale (SI) l'unità di misura dell'energia fotonica sia il Joule, spesso l'unità di misura utilizzata è quella convenzionale dell'elettronvolt (eV), definita come l'energia acquistata da un elettrone quando attraversa una differenza di potenziale di 1 Volt. Maggiore è la frequenza (e quindi minore è la lunghezza d'onda), maggiore è l'energia trasportata dall'onda.

Le frequenze delle onde elettromagnetiche possono coprire un vastissimo intervallo di valori, definito spettro elettromagnetico (figura 3.18). Per semplificare i riferimenti e la terminologia, l'intero spettro è stato suddiviso in regioni che assumono denominazioni diverse in base alla frequenza e/o alla lunghezza d'onda, all'energia associata e all'utilizzo.

Le radiazioni elettromagnetiche sono suddivise in due gruppi principali.

Radiazioni ionizzanti, che comprendono raggi X, raggi gamma e una parte dei raggi ultravioletti. Si tratta di radiazioni in grado di determinare la ionizzazione degli atomi e delle molecole del mezzo attraversato; sono, quindi, le più pericolose dal punto di vista biologico.

Tabella 3.12 Principali meccanismi di interazione tra radiazioni elettromagnetiche e materia

Radiazione	Energia (eV)	Meccanismi di interazione con la materia
Raggi γ	$>10^5$	Riarrangiamenti nucleari
Raggi X	10^2-10^5	Transizioni tra i livelli energetici di core (interni)
Raggi UV	$3-10^2$	Transizioni tra i livelli elettronici di valenza
Visibile	2-3	Transizioni tra i livelli elettronici di valenza
Infrarosso	0,01-2	Vibrazione molecolare
Microonde	$10^{-6}-0,01$	Rotazione molecolare e torsione
Onde radio	$<10^{-6}$	Transizione di spin nucleari ed elettronici

Tabella 3.13 Spettro di radiazioni elettromagnetiche di interesse per i materiali di packaging

Radiazione	Frequenza (Hz)	Lunghezza d'onda (nm)	Possibili applicazioni
Raggi γ	$10^{21}-10^{18}$	$10^{-4}-0,1$	Sterilizzazione di materiali
Raggi X	$10^{19}-10^{16}$	0,01-10	Misurazioni di spessori
Raggi UV	$10^{16}-10^{15}$	10-400	Protezione per gli alimenti
Visibile	10^{15}	400-800	Colore, trasparenza dei materiali
Infrarosso	$10^{15}-10^{12}$	800-20.000	Identificazione chimica
Microonde	$10^{11}-10^{10}$	10^4-10^5	Riscaldamento
Onde radio	$<3 \times 10^9$	$>10^7$	Codici a barre, sistemi di identificazione

Radiazioni non ionizzanti (NIR, *non ionizing radiation*), la cui energia non è sufficiente per indurre nella materia il fenomeno della ionizzazione; per queste radiazioni l'assorbimento può solo provocare una cessione di energia di tipo termico. In questa categoria rientrano:

- campi elettromagnetici a frequenze estremamente basse (ELF);
- radiofrequenze (RF);
- microonde (MW);
- infrarosso (IR);
- luce visibile;
- ultravioletti (UV).

La soglia tra radiazioni ionizzanti e non ionizzanti è rappresentata dall'energia fotonica necessaria per ionizzare l'atomo di idrogeno, che è pari a 12 eV. Tutte le radiazioni possono interagire con la materia attraverso meccanismi diversi a seconda del tipo di radiazione, della sua energia e delle caratteristiche del materiale attraversato. Ne segue una diversa capacità di penetrazione nei vari tipi di materiale, ma anche una diversa capacità di assorbimento o di emissione dell'energia secondo specifiche caratteristiche. La tabella 3.12 riporta i principali meccanismi di interazione tra le radiazioni elettromagnetiche dello spettro e la materia.

Lo spettro delle radiazioni elettromagnetiche che può interessare i materiali di packaging è molto ampio, potendo variare dalle lunghezze d'onda delle radiazioni ionizzanti a quelle delle onde radio, come riportato in tabella 3.13.

Lo studio e la valutazione delle interazioni tra radiazioni elettromagnetiche e materia, con specifico riferimento ai materiali di packaging, sono condotti per accertarne la natura, quindi per identificarli con esattezza, oppure per descrivere in modo oggettivo e misurabile una

loro caratteristica estetica, come trasparenza, lucentezza o colore. Più raramente, anche se in modo molto efficace, le proprietà elettromagnetiche sono utilizzate per scopi funzionali: per esempio, per valutare l'omogeneità e l'entità di un rivestimento (per esempio la metallizzazione), per misurare accuratamente lo spessore o per modificare in modo controllato la struttura molecolare di un polimero.

3.4.1 Interazioni tra radiazioni elettromagnetiche e materia

Quando interagisce con la materia, la radiazione può essere sia riflessa dalla superficie sia rifratta attraverso la superficie stessa e, una volta nel materiale, può essere assorbita, trasmessa o diffusa. Nella figura 3.19 è riportato uno schema dei diversi fenomeni che avvengono nel mezzo e all'interfaccia. A seconda dei casi – cioè a seconda del tipo di materiale che si considera e delle lunghezze d'onda coinvolte – i diversi fenomeni, che avvengono sempre tutti contemporaneamente, avranno di volta in volta un effetto dominante.

Brevemente verranno descritte le principali modalità di interazione tra una radiazione elettromagnetica e la materia. Riflessione, dispersione, trasmissione e assorbimento sono concetti che si applicano a tutte le radiazioni elettromagnetiche, indipendentemente dal fatto che si tratti di radiazioni luminose (quindi nella regione del visibile), di radiazioni ionizzanti, di microonde ecc. Si tratta di informazioni basilari per meglio comprendere le proprietà elettromagnetiche dei materiali di packaging.

3.4.1.1 Riflessione

Esistono tre diversi tipi di riflessione: speculare, mista e diffusa (figura 3.20). Nella riflessione speculare a ogni raggio incidente che colpisce la superficie corrisponde un solo raggio riflesso. Se chiamiamo angolo di incidenza θ_i l'angolo formato dal raggio e dalla normale alla superficie e angolo di riflessione θ_r quello formato dalla normale e dal raggio riflesso, la legge della riflessione speculare stabilisce che:

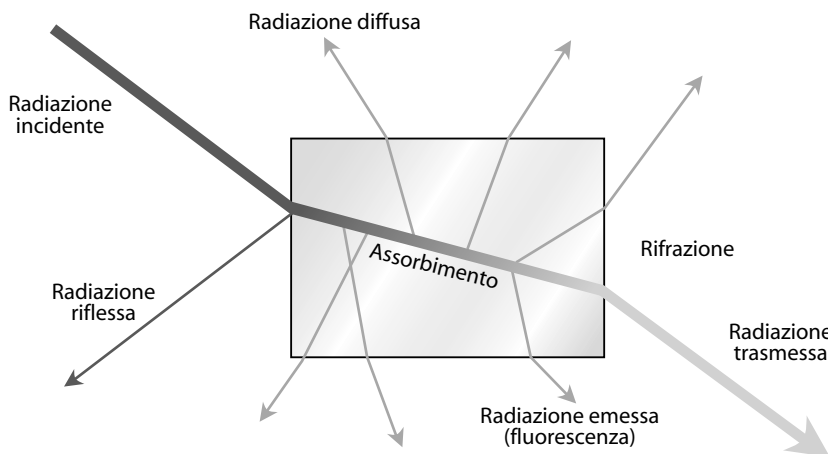


Figura 3.19 Rappresentazione schematica dei diversi fenomeni di interazione tra la radiazione elettromagnetica e la materia nel mezzo e all'interfaccia.

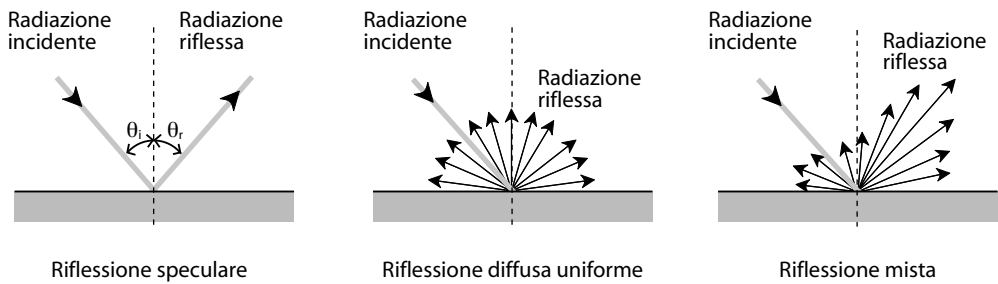


Figura 3.20 Tipologie di riflessione.

- l'angolo di riflessione è uguale all'angolo di incidenza;
- raggio riflesso, raggio incidente e normale stanno nello stesso piano.

Nella riflessione diffusa ogni raggio incidente viene spezzato e riflesso in tutte le direzioni con una distribuzione uniforme, indipendentemente dalla direzione del raggio incidente. La radiazione diffusa si ottiene con superfici opache.

La riflessione mista si manifesta invece quando sono presenti contemporaneamente una componente di riflessione speculare e una di riflessione diffusa. Il raggio incidente viene spezzato in tutte le direzioni, ma con una distribuzione dipendente dalla direzione del raggio incidente. In funzione della superficie del materiale, è possibile ottenere una maggiore rilevanza della componente riflessa o di quella diffusa.

3.4.1.2 Rifrazione

Il fenomeno della rifrazione consiste nella deviazione subita da un raggio di luce quando attraversa due mezzi trasparenti di diversa densità. Nel passaggio da un mezzo trasparente a un altro la radiazione cambia generalmente direzione: tale cambiamento è funzione dell'indice di rifrazione (n) dei mezzi considerati e dell'angolo d'incidenza (θ_1) tra la radiazione incidente e la perpendicolare (normale) alla superficie di separazione dei mezzi attraversati dalla radiazione stessa (figura 3.21). L'angolo tra la normale e il raggio, dopo che questo ha

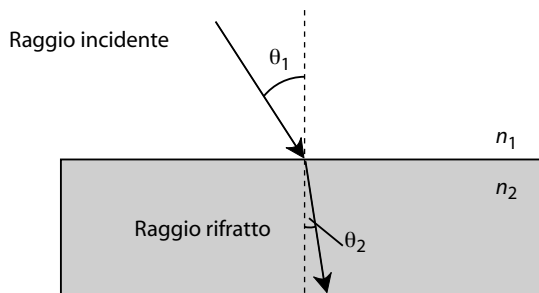


Figura 3.21 Fenomeno della rifrazione.

oltrepasato la superficie di separazione, è detto angolo di rifrazione (θ_2). L'indice di rifrazione assoluto (n) di un materiale rappresenta il fattore di riduzione della velocità di propagazione di una radiazione elettromagnetica quando attraversa un materiale rispetto alla sua velocità nel vuoto e può essere espresso dalla seguente relazione:

$$n = v_1/v_2 = \text{sen}\theta_1/\text{sen}\theta_2 \quad (3.23)$$

Qualora il riferimento non fosse il vuoto ma un altro materiale si parla di indice di rifrazione relativo ($n_{1,2}$). Se il secondo mezzo è più rifrangente del primo, l'angolo di incidenza risulterà maggiore dell'angolo di rifrazione; viceversa, se il secondo mezzo è meno rifrangente del primo, l'angolo di incidenza sarà minore dell'angolo di rifrazione.

3.4.1.3 Dispersione

Si tratta di un fenomeno che avviene al passaggio della radiazione tra due mezzi trasparenti e con diversa densità, dovuto al fatto che l'indice di rifrazione dipende dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente. Quindi, a parità d'angolo d'incidenza e di sostanza rifrangente, raggi di lunghezza d'onda diversa vengono deviati secondo angoli diversi.

Tipicamente i materiali hanno un indice di rifrazione più elevato per le lunghezze d'onda maggiori, così, per esempio, la luce blu diffonde maggiormente rispetto a quella rossa. Quando un fascio di luce bianca passa attraverso le facce non parallele di un prisma si scinde nelle sue componenti spettrali, dando luogo al fenomeno della dispersione (figura 3.22). Per effetto della dispersione, un raggio di luce bianca, per esempio la luce solare che incide su una goccia d'acqua o su un pezzo di vetro, ne esce vivamente colorato e, raccolto su uno schermo bianco, forma una macchia luminosa in cui i colori si susseguono nello stesso ordine che si osserva nell'arcobaleno.

3.4.1.4 Assorbimento

L'assorbimento è il fenomeno che riguarda l'acquisizione, da parte della materia, dell'energia di radiazioni elettromagnetiche. Quando una radiazione attraversa un materiale la sua intensità diminuisce e tale diminuzione è tanto più rilevante quanto più spesso è lo strato di materiale attraversato. L'assorbimento avviene in tempi brevissimi ed è seguito da una rapi-

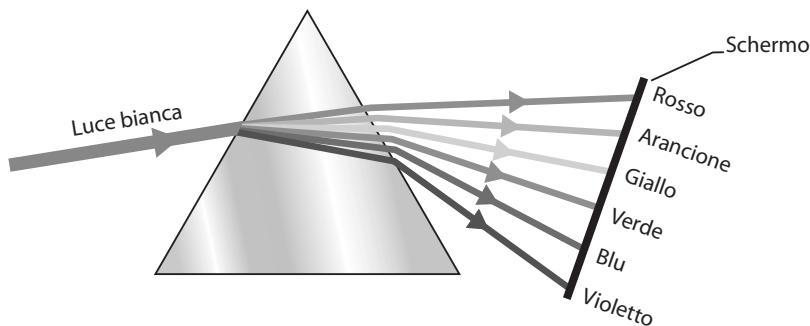


Figura 3.22 Fenomeno della dispersione.

da ri-emissione e/o trasformazione dell'energia assorbita in altra forma di energia (calore, energia chimica). Tale assorbimento è funzione non solo della natura della materia, ma anche della radiazione e in particolare della sua lunghezza d'onda. A seconda della radiazione assorbita si possono avere fenomeni diversi all'interno della molecola (tabella 3.12).

Nel campo del visibile l'assorbimento è associato al colore di un oggetto. Infatti, se un materiale esposto alla radiazione visibile assorbe tutta l'onda luminosa incidente apparirà nero, mentre se assorbe solo determinate lunghezze d'onda, apparirà dello stesso colore della radiazione che riflette.

Inoltre, l'assorbimento nelle regioni UV, visibile e infrarossa da parte di diverse sostanze è sfruttato per conoscere la concentrazione di queste ultime attraverso la legge di Lambert-Beer, che mette in relazione il parametro *assorbanza* (A) con la concentrazione della sostanza assorbente secondo la funzione:

$$A = \epsilon l c \quad (3.24)$$

dove A è l'assorbanza della sostanza, l è la lunghezza del cammino ottico (cm), cioè la lunghezza del percorso compiuto dalla radiazione nella soluzione contenente la sostanza assorbente, ϵ è il coefficiente di estinzione molare ($\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$), vale a dire l'assorbanza fornita, per una data lunghezza d'onda, da una soluzione a concentrazione molare lungo un cammino ottico di 1 cm. La Legge di Lambert-Beer è dunque di fondamentale importanza per l'analisi quantitativa, poiché evidenzia una dipendenza lineare dell'assorbanza dalla concentrazione del campione.

3.4.1.5 Trasmissione

Quando la radiazione elettromagnetica passa attraverso un oggetto si parla di trasmissione. L'assorbimento, la riflessione, la rifrazione e la diffusione influenzano la trasmissione della radiazione. Come per la riflessione, si può parlare di trasmissione diffusa uniforme, di trasmissione speculare e di trasmissione mista, nota anche come trasmissione diffusa (figura 3.23). Sia la riflessione (vedi par. 3.4.1.1) sia la trasmissione mista sono importanti interazioni tra la radiazione elettromagnetica e la materia che interessano tutti i materiali di packaging caratterizzati da superfici ruvide ed eterogenee. Le irregolarità di tali superfici (non sempre attribuibili a difetti ma, più frequentemente, proprie del materiale) favoriscono la riflessione (se

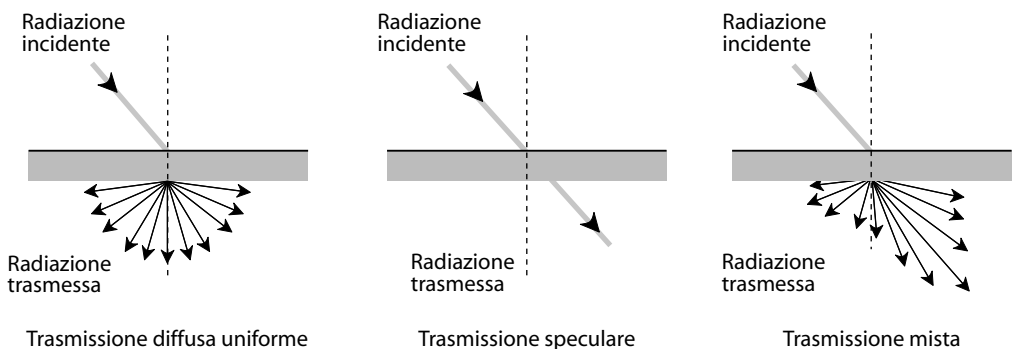


Figura 3.23 Fenomeno della trasmissione.

il materiale non è trasparente) e/o la trasmissione della radiazione elettromagnetica in tutte le direzioni, dando origine al cosiddetto fenomeno di diffusione o scattering. Questo fenomeno dipende dalla differenza tra gli indici di rifrazione dei due mezzi e dalla dimensione e dalla forma delle particelle che compongono il materiale rispetto alla lunghezza d'onda della radiazione incidente.

Il fenomeno dell'assorbimento di una specifica radiazione, descritto dalla legge di Lambert-Beer, consente di conoscere le proprietà di trasmissione di un campione (solido o liquido) sfruttando tecniche spettrometriche basate sul principio di assorbimento (spettrofotometria UV-visibile; spettroscopia nel medio e vicino infrarosso). Tali tecniche prevedono l'impiego, nella loro forma più semplice, di una sorgente di radiazioni, di un monocromatore e di un rivelatore.

Quando una radiazione (monocromatica, cioè caratterizzata da una sola lunghezza d'onda) di intensità I_0 attraversa uno strato di spessore l di un mezzo, una parte viene assorbita dal mezzo stesso e una parte viene trasmessa con intensità residua I (figura 3.24). Il rapporto tra l'intensità della radiazione incidente e quella della radiazione trasmessa è espresso dalla seguente relazione:

$$I = I_0 \exp(-\epsilon c l) \quad (3.25)$$

Il rapporto I/I_0 è designato con il nome di *trasmissione* (T) ed esprime quale frazione della radiazione incidente ha attraversato il campione senza esserne stata assorbita. Questo rapporto – che può assumere valori compresi tra 0 e 1 – è tanto più piccolo quanto maggiore è l'assorbimento.

L'equazione 3.26 mette pertanto in relazione la radiazione assorbita e quella trasmessa:

$$T = I/I_0 = \exp(-A) \quad (3.26)$$

e, passando ai logaritmi decimali:

$$A = \log (1/T) \quad (3.27)$$

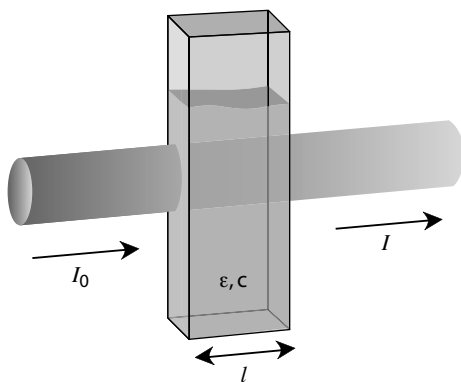


Figura 3.24 Esempio relativo al fenomeno dell'assorbimento e della trasmissione di una radiazione monocromatica attraverso un campione liquido contenuto in una cuvetta.

3.4.2 Proprietà elettromagnetiche dei materiali di packaging nelle regioni dell'ultravioletto e del visibile

Il campo del visibile, definito anche luce, rappresenta una piccola parte dello spettro elettromagnetico compresa tra la regione ultravioletta e quella infrarossa, ovvero tra 380 e 780 nm circa (figura 3.17). Ciò che distingue questa parte dello spettro dalle altre è che la radiazione è assorbita dai fotorecettori umani, producendo una sensazione visiva. Variando la lunghezza d'onda delle radiazioni luminose i raggi appaiono di colore differente. I limiti dello spettro visibile all'occhio umano non sono uguali per tutte le persone, ma variano soggettivamente e possono raggiungere i 730 nm, avvicinandosi agli infrarossi, e i 380 nm avvicinandosi agli ultravioletti. La presenza contemporanea di raggi di tutte le lunghezze d'onda visibili forma la luce bianca.

Gli effetti negativi della luce e delle radiazioni UV sui materiali di confezionamento e sui prodotti confezionati sono, certamente, molto meno conosciuti, meno studiati e meno controllati di quelli che derivano dall'umidità, dall'ossigeno, dalle sollecitazioni meccaniche e da qualsiasi altro potenziale rischio per la qualità di alimenti e imballaggi. In realtà, anche se forse con meno rapidità e gravità, sia la luce visibile sia quella che non percepiamo possono influenzare assai negativamente importanti aspetti estetici e funzionali dei prodotti e, quindi, determinare effetti che hanno anche una specifica valenza economica.

È dunque fondamentale disporre di metodi validi per la determinazione delle proprietà elettromagnetiche dei materiali che interessano queste specifiche porzioni dello spettro ma, allo stesso tempo, diventa più che opportuno avere maggiore consapevolezza degli effetti delle luci visibili e UV che possono interessare i prodotti e le loro confezioni, indagando con attenzione le possibili soluzioni utili per evitare ogni possibile conseguenza negativa di illuminamenti che non possano essere evitati.

3.4.2.1 Indice di rifrazione

Come già descritto, quando una radiazione passa da un mezzo trasparente a un altro la sua velocità e la sua direzione cambiano (figura 3.21).

La legge della rifrazione di Snell mette in relazione l'angolo d'incidenza (θ_1), l'angolo di rifrazione (θ_2) e gli indici di rifrazione assoluti dei mezzi (n_1, n_2):

$$\text{sen}(\theta_1)/\text{sen}(\theta_2) = n_1/n_2 = n_{1,2} \quad (3.28)$$

dove $n_{1,2}$ è l'indice di rifrazione relativo tra i due mezzi. Poiché l'aria ha un indice di rifrazione assoluto quasi uguale a 1, si può ritenere con buona approssimazione che gli indici di rifrazione relativi delle varie sostanze rispetto all'aria siano praticamente uguali ai loro indici assoluti. Essendo funzione della lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica e della natura del materiale attraversato, la sua misura in condizioni controllate può essere impiegata per identificare i materiali trasparenti.

L'indice di rifrazione viene misurato, secondo norme codificate, con appositi strumenti e a temperatura costante, utilizzando una sorgente monocromatica o una lampada a incandescenza. Si misura quindi il seno dell'angolo incidente del raggio luminoso e quello dell'angolo di rifrazione del raggio trasmesso dal provino. La tabella 3.14 riporta, a titolo d'esempio, i valori di indice di rifrazione di alcuni materiali, determinati a 20 °C con radiazione monocromatica gialla (589,3 nm) di una lampada al sodio (nD). La conoscenza dell'indice di rifrazione è impiegata nel settore del food packaging in particolari circostanze, per esempio

Tabella 3.14 Indice di rifrazione di alcune sostanze (valori indicativi)

Materiale	nD	Materiale	nD
Poliestere	1,64	Polimetilmetacrilato	1,49
Vetro	1,50-1,90	Acqua	1,33
Polistirene	1,59	Aria	1,00
Poliammide	1,57	Polipropilene	1,50

per la caratterizzazione di pigmenti o per la valutazione oggettiva della nitidezza della visione attraverso il materiale. Alcuni ingredienti sono usati in modo specifico nella fabbricazione di vetri per incrementarne l'indice di rifrazione e aumentarne quindi la nitidezza. Infatti, quanto più un materiale è rifrangente, tanto più il raggio trasmesso si avvicina alla normale, migliorando la visione. I materiali plastici che meglio simulano il vetro sono i policarbonati e i poliesteri, che presentano i valori più elevati di indice di rifrazione.

3.4.2.2 Trasparenza

Rappresenta una caratteristica fondamentale – in quanto molto apprezzata – dei materiali destinati al confezionamento alimentare; è tipicamente una proprietà estetica, poiché è riferita alla trasmissione della luce visibile, quella percepita dall'occhio umano. Può essere valutata oggettivamente usando una sorgente luminosa standard e valutando il rapporto tra l'intensità della luce trasmessa e quella della luce incidente. In pratica, adottando procedure di valutazione standardizzate, corrisponde alla trasmittanza speculare (nella stessa direzione del raggio incidente, con una deviazione inferiore a $0,1^\circ$) di una radiazione luminosa compresa tra 540 e 560 nm (figura 3.25).

La trasparenza di un materiale è inversamente proporzionale allo spessore secondo la legge di Lambert-Beer ed è generalmente espressa come trasmittanza percentuale ($T\%$). La trasparenza è influenzata dal grado di cristallizzazione, dall'omogeneità, dalla quantità di alcuni ingredienti come pigmenti e molecole inorganiche, dalla presenza di sottili strati di rivestimento (coating) come vernici o metallizzazioni. Di conseguenza, tale proprietà estetica, può essere modificata per ottenere un'adeguata protezione degli alimenti sensibili alla luce.

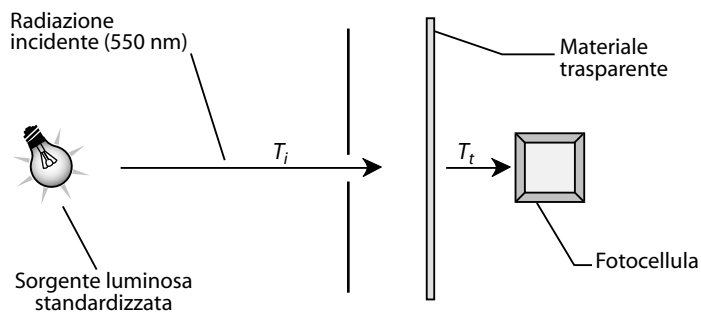


Figura 3.25 Misura della trasparenza di un materiale. T_i : intensità incidente; T_t : intensità trasmessa; Trasparenza = $(T_t/T_i) \times 100$.

Tabella 3.15 Valori di trasparenza di alcuni materiali di confezionamento

Materiale	%T (trasmittanza speculare a 550 nm)
Vetro (180 µm)	92,1
Polipropilene bi-orientato (28 µm)	92,0
Cellophane (20 µm)	92,0
Poliammide bi-orientata (nylon 6.6) (18 µm)	89,2
Polivinilcloruro (40 µm)	87,3
Poliammide (Nylon 6.6) cast (50 µm)	82,6
Polipropilene cast (40 µm)	82,3
Poliestere (25 µm)	81,8
Polistirene (38 µm)	43,5
Politetrafluoroetilene (50 µm)	21,4
Pergamina (45 µm)	8,7
Polipropilene bianco (36 µm)	3,1
Pergamina vegetale (78 µm)	1,3

Un'altra grandezza ampiamente utilizzata per la caratterizzazione della trasparenza dei materiali di confezionamento è l'assorbanza del materiale, definita anche densità ottica (DO) ed espressa dalla seguente relazione (equivalente alla 3.27):

$$DO = \log (1/T) \quad (3.29)$$

La tabella 3.15 riporta i valori di trasparenza di alcuni materiali di confezionamento ricavati dai valori sperimentali di trasmittanza speculare raccolti a 550 nm. Nella scelta di un materiale che servirà al confezionamento di un alimento fotosensibile è però bene considerare non solo la componente speculare che viene trasmessa dal materiale ma anche la componente diffusa ed eventualmente quella riflessa dall'alimento o dalle pareti interne del contenitore stesso. Ciascuna componente, infatti, può contribuire in misura maggiore o minore al deterioramento degli alimenti esposti a radiazioni luminose nel corso della loro conservazione.

3.4.2.3 Opacità o haze

Anche questa è una caratteristica principalmente estetica dei materiali trasparenti, ma la sua determinazione può essere impiegata per valutazioni di tipo funzionale – poiché le operazioni di finitura, come la stampa o altri trattamenti di superficie, possono modificare tale indice oggettivo – e per caratterizzare materiali non trasparenti come carte e cartoni.

Per i materiali trasparenti l'opacità può essere definita come la percentuale di luce trasmessa che, attraversando il materiale, devia dal raggio incidente per fenomeni di diffusione (scattering) e rifrazione di un angolo superiore a $2,5^\circ$. Per la sua determinazione vi sono procedure standardizzate e appositi dispositivi ottici, che fanno uso di una sorgente luminosa in grado di emettere radiazioni nella regione del visibile e di una sfera integratrice, un dispositivo in grado di raccogliere tutta la luce trasmessa e diffusa (figura 3.26). Una fenditura sulla sfera (F) controlla il passaggio della luce che devia di non oltre $2,5^\circ$ dalla direzione della luce incidente. Con la fenditura chiusa, il detector (D) misura la radiazione trasmessa totale (T_t).

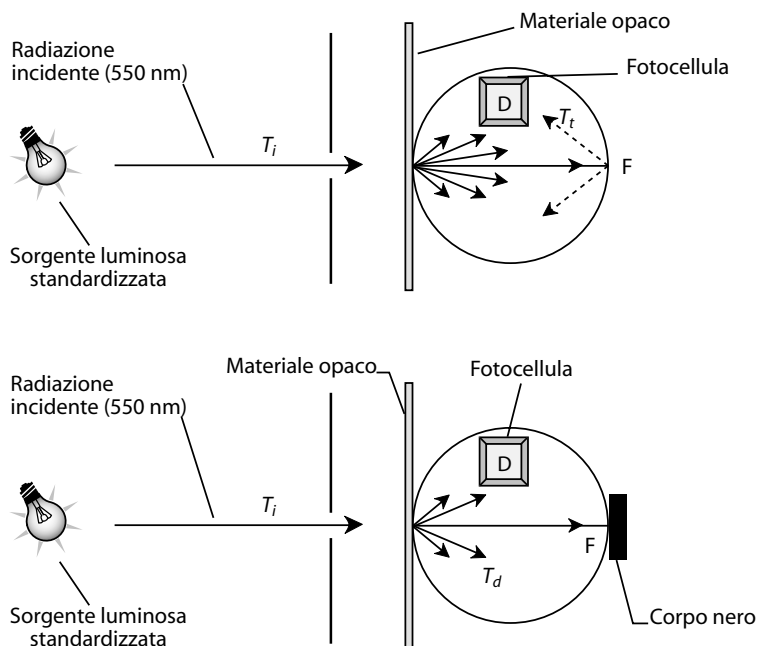


Figura 3.26 Dispositivo ottico per determinare l'opacità dei materiali.

Tabella 3.16 Valori di opacità di alcuni film plastici utilizzati per il confezionamento

Materiale	Opacità (%)
Vetro	0-0,2
Polistirene	0,1-3,0
Polietilene a bassa densità (50 μm)	30
Polipropilene (25 μm)	2,50
Polietilene ad alta densità (30 μm)	5-6
Policarbonato	0,5-2,0
Cellophane	3,0
Poliestere (15-30 μm)	2,5-5,0

Quando, invece, la fenditura F è aperta e in sua corrispondenza è posizionato un “corpo nero” in grado di assorbire la luce non deviata, il detector misura la luce che viene diffusa con un angolo $>2,5^\circ$ (T_d). Il valore percentuale di opacità può essere quindi espresso come:

$$\text{Haze (\%)} = (T_d/T_t) \times 100 \quad (3.30)$$

dove T_d rappresenta l'intensità della luce diffusa, raccolta in presenza del “corpo nero”, e T_t è l'intensità totale della luce trasmessa attraverso il provino in assenza del “corpo nero”.

Nella tabella 3.16 sono riportati i valori di opacità di alcuni film plastici utilizzati per il confezionamento degli alimenti.

3.4.2.4 Brillantezza (lucentezza) o gloss

È una misura della capacità di una superficie di riflettere specularmente la luce incidente; come in uno specchio, l'angolo di incidenza è pari a quello di riflessione. La brillantezza viene valutata secondo norme standardizzate, mediante un apposito dispositivo ottico che invia un raggio luminoso con un determinato angolo incidente (che può essere di 20, 45, 60 o 85°) e registra l'intensità della luce riflessa con la stessa angolazione; il dispositivo viene preventivamente tarato utilizzando due superfici a brillantezza diversa e nota; la misura è espressa in valore percentuale o millesimale (figura 3.27).

In riferimento alle normative standard (ASTM, ISO, DIN, TAPPI ecc.), gli strumenti per la misura della brillantezza vengono realizzati con geometrie di misura differenti per soddisfare le specifiche esigenze dei singoli settori industriali. Per geometria di misura s'intende l'inclinazione sia dell'angolo d'incidenza della sorgente luminosa sia dell'angolo d'osservazione del detector, che devono essere speculari.

Questa proprietà è particolarmente impiegata per valutare le superfici metallizzate, staminate e tutte quelle di cui si vogliono rappresentare oggettivamente le caratteristiche di lucentezza ed è utilizzata soprattutto per le materie plastiche.

Il range di misura viene espresso in unità GU (gloss units) ed è compreso tra 0 e 100 GU, corrispondenti rispettivamente a una superficie molto opaca e a una molto lucida; per super-

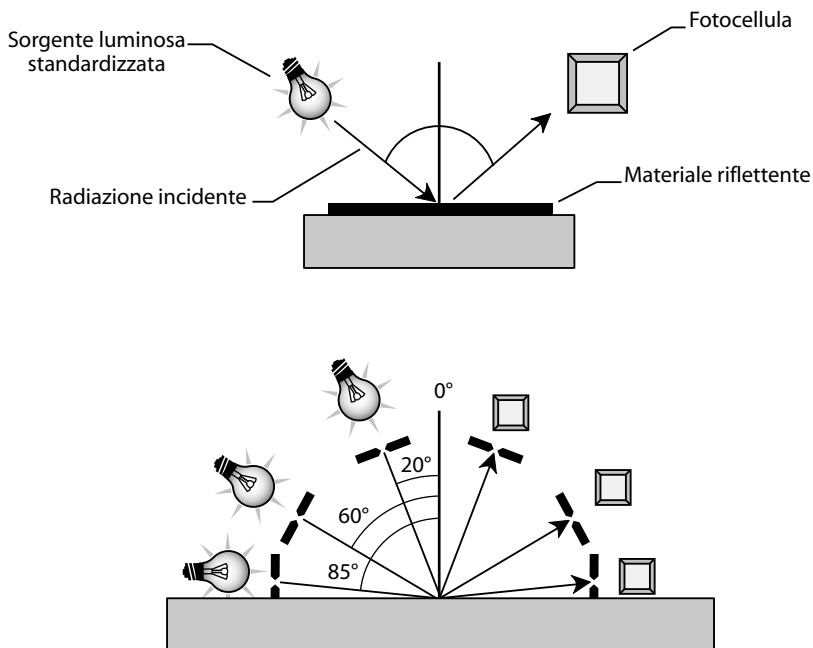


Figura 3.27 Misura della lucentezza (gloss). L'angolo incidente è uguale a quello rilevato per la riflessione.

Tabella 3.17 Brillantezza di alcuni materiali plastici

Materiale	Brillantezza (GU)
Polivinilcloruro rigido (20°, 20-50 µm)	120-160
Cloruro di polivinilidene (45°, 60 µm)	113
Polipropilene	80
Polipropilene perlato	70
Ionomeri (20°)	25

fici metalliche a specchio, il range si estende fino a 1999 GU. La tabella 3.17 riporta valori di GU per alcuni materiali.

3.4.2.5 Spettri di assorbimento o trasmissione nelle regioni UV e visibile

Le tecniche spettroscopiche utilizzano l'interazione delle radiazioni elettromagnetiche con la materia per ottenere informazioni sugli atomi e sulle molecole costituenti un campione della materia in esame. La spettroscopia si basa sul fatto che le molecole interagiscono con le radiazioni di diversa lunghezza d'onda, originando spettri in regioni diverse. Lo spettro viene rappresentato con un grafico, che riporta l'energia emessa o assorbita in funzione della lunghezza d'onda o di un altro parametro elettromagnetico (massa, momento, frequenza ecc.). La strumentazione richiesta per gli studi spettroscopici è diversa per ogni regione dello spettro elettromagnetico considerata.

Come già accennato, l'assorbimento di radiazioni elettromagnetiche di lunghezze d'onda caratteristiche della regione del visibile (380-750 nm circa) e dell'ultravioletto (<380 nm) determina transizioni tra stati elettronici diversi (dallo stato elettronico fondamentale ai diversi stati elettronici eccitati). In queste regioni dello spettro per misurare la quantità di radiazione assorbita a ciascuna lunghezza d'onda si usano gli spettrofotometri. Nello spettrofotometro una radiazione monocromatica attraversa una cella trasparente contenente il campione da analizzare; nel caso, invece, di materiali solidi (come film plastici o campioni in vetro) il raggio attraversa lo stesso campione alloggiato nell'apposita postazione; negli strumenti a doppio raggio, un raggio di riferimento attraversa una cella identica alla precedente, ma non contenente il composto in esame, confrontando continuamente l'intensità dei due raggi in uscita su tutte le lunghezze d'onda. Se il composto o il materiale assorbe la radiazione di una certa lunghezza d'onda, l'intensità del raggio campione I_S sarà minore di quella del raggio di riferimento I_R . Lo strumento registra tale differenza a tutte le lunghezze d'onda e traccia un grafico detto spettro di assorbimento. Questo spettro descrive in modo ottimale il comportamento di un solido trasparente sottoposto a irraggiamento.

Lo spettro di trasmissione/assorbimento nel campo delle radiazioni visibili (380-780 nm) consente di caratterizzare oggettivamente il colore di un oggetto (figura 3.28) e, come si è detto, di valutare la visibilità attraverso un materiale trasparente. L'analisi spettrofotometrica nel visibile può essere utilmente condotta anche su corpi non trasparenti; registrando infatti lo spettro in riflettanza è possibile ricavare le informazioni necessarie per caratterizzare oggettivamente il colore di un materiale anche opaco e porre così sotto controllo le operazioni di stampa, etichettatura e decoro di un imballaggio.

Rispetto alle radiazioni della regione del visibile, le radiazioni UV sono caratterizzate da basse lunghezze d'onda ed elevata frequenza e sono dotate di elevata energia. Gli assorbi-

menti che i materiali mostrano alle diverse lunghezze d'onda in tale regione sono dovuti a salti elettronici da un orbitale a un altro a maggiore energia: le informazioni che si ottengono con questi metodi di indagine possono quindi essere molto utili per identificare e caratterizzare la struttura atomica di un materiale. Le radiazioni tipiche della regione UV sono di norma le più critiche per il loro elevato contenuto energetico (in grado di rompere molti le-

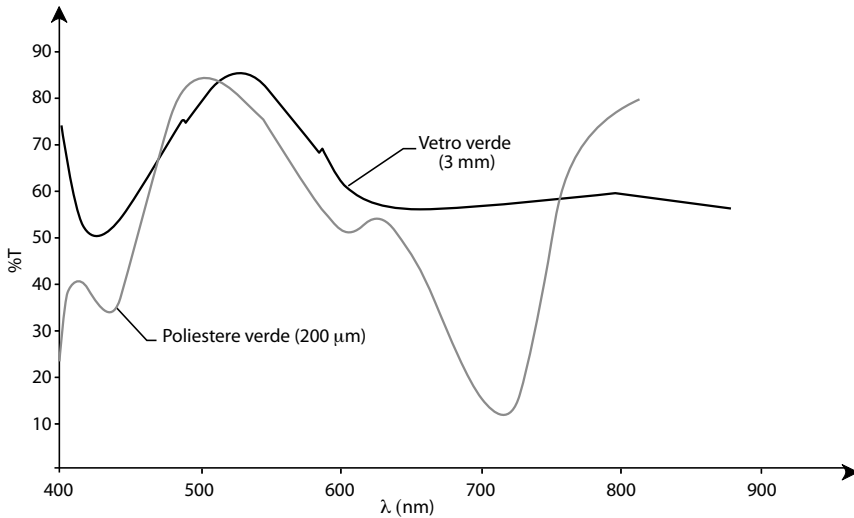


Figura 3.28 Spettri di trasmissione nella regione visibile di vetro e plastica di colore analogo (i valori riportati sono indicativi).

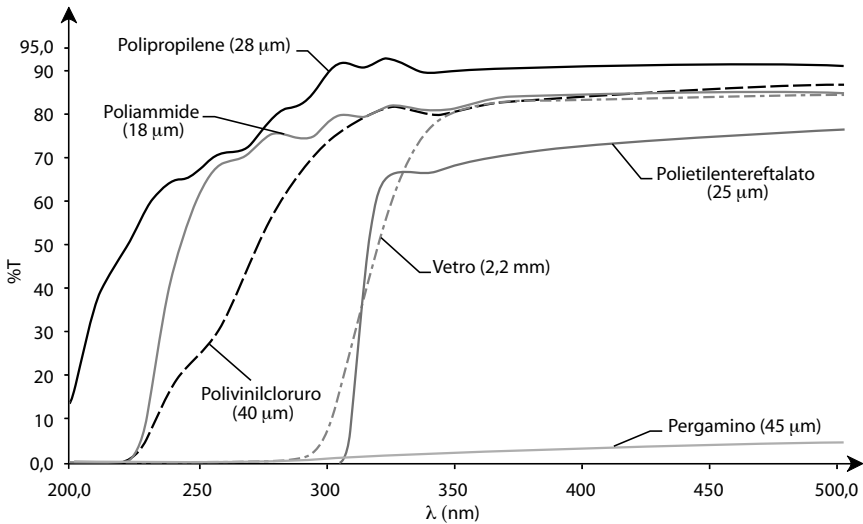


Figura 3.29 Spettri di trasmissione nella regione UV-visibile di alcuni materiali di imballaggio (i valori riportati sono indicativi).

gami chimici) e sono pertanto potenzialmente pericolose sia per gli alimenti sia per i materiali di confezionamento.

Negli alimenti le radiazioni UV possono attivare meccanismi di degradazione a carico di sostanze sensibili, come grassi, pigmenti e vitamine; nei materiali plastici e celluloseici possono provocare alterazioni di colore e brillantezza, perdita di flessibilità e degradazione con produzione di sostanze volatili e non. Nella formulazione di materiali plastici e di vetro sono oggi impiegati numerosi additivi in grado di ridurre la trasmissione di radiazioni UV.

Nel loro insieme, gli spettri UV/VIS forniscono informazioni utili per:

- valutare la capacità di un materiale di mascherare radiazioni potenzialmente pericolose per l'alimento confezionato (oltre alle ultraviolette, talvolta anche le radiazioni visibili possono essere dannose per la qualità dell'alimento confezionato);
- rappresentare quali-quantitativamente la trasparenza di un materiale;
- identificare oggettivamente un materiale, poiché gli spettri di trasmissione sono in genere in grado di discriminare i differenti materiali anche quando presentano identico colore (come è evidente dalla figura 3.28).

3.4.2.6 Spettri di assorbimento o trasmissione nella regione dell'infrarosso

La regione infrarossa dello spettro elettromagnetico comprende radiazioni di lunghezza d'onda compresa tra 780 e 40-50000 nm; per la sua grande estensione le lunghezze d'onda sono misurate spesso in μm e i diversi punti dello spettro sono indicati anche in numeri d'onda, che corrispondono al reciproco delle lunghezze d'onda (cm^{-1}). Per le differenti informazioni che può fornire, viene comunemente divisa in tre campi spettrali: *vicino infrarosso*

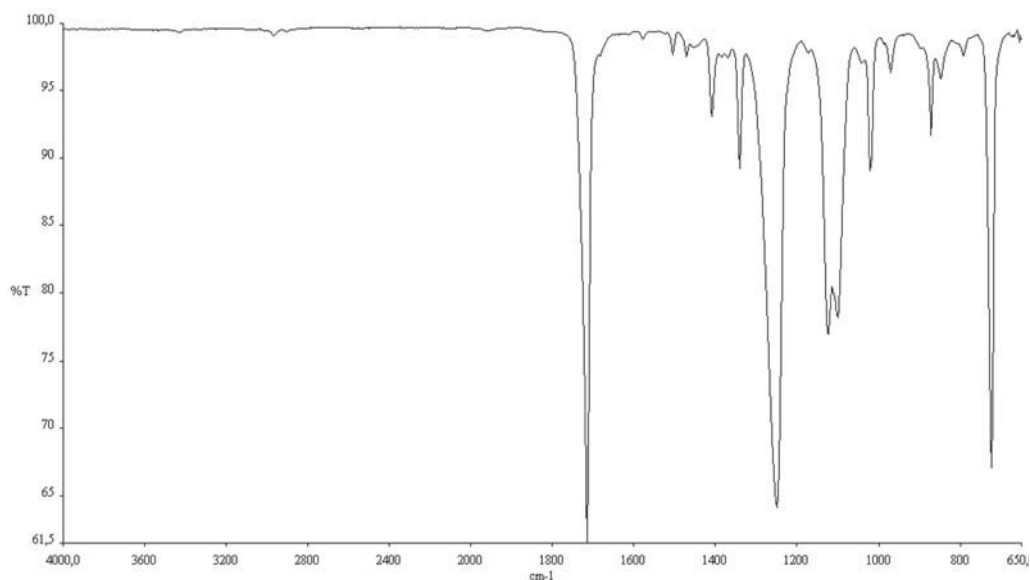


Figura 3.30 Spettro di trasmissione IR di un polipropilene orientato (OPP).

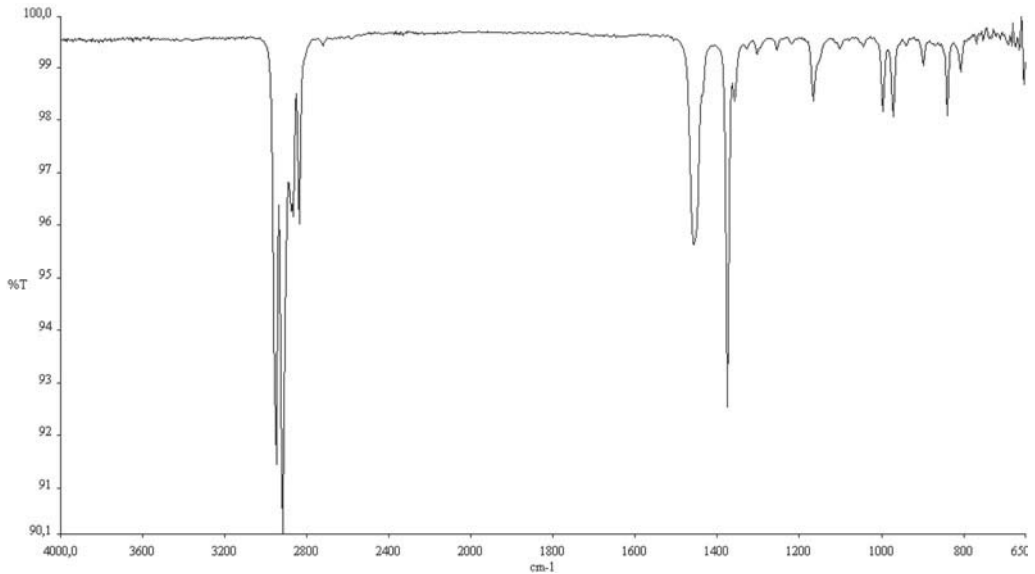


Figura 3.31 Spettro di trasmissione IR di un polietilentereftalato (PET).

(780-3000 nm), i cui assorbimenti sono dovuti a fenomeni analoghi a quelli che caratterizzano la regione visibile; *medio infrarosso* (3000-25000), in cui gli assorbimenti sono dovuti principalmente ai livelli vibrazionali fondamentali delle molecole; *lontano infrarosso* (25000-50000 nm), caratterizzato dalla corrispondenza con i livelli rotazionali. In definitiva, lo studio di uno spettro IR (condotto prevalentemente nella regione del medio infrarosso) permette di acquisire informazioni utili per descrivere la struttura molecolare di un materiale e, nello specifico, di identificare con certezza qualsiasi materia plastica, in quanto i polimeri presentano definiti e intensi assorbimenti in questa regione dello spettro elettromagnetico. Nelle figure 3.30 e 3.31 sono riportati gli spettri di trasmissione IR di un polipropilene orientato (OPP) e di un polietilentereftalato (PET) e le bande di assorbimento caratteristiche che consentono l'identificazione del polimero. Per i criteri di interpretazione spettrale si rimanda a testi specializzati.

3.4.3 Comportamento di un materiale sottoposto a radiazione ionizzante

Le radiazioni ionizzanti sono radiazioni dotate di energia sufficiente a ionizzare gli atomi o le molecole con le quali entrano in contatto, ossia a produrre cariche positive e negative. Con il termine ionizzazione si intende quindi la separazione di un elettrone dall'atomo a cui appartiene. Convenzionalmente si considerano ionizzanti le radiazioni con frequenza maggiore di 3×10^{15} Hertz ma la capacità di una radiazione di poter ionizzare un atomo, o di penetrare più o meno in profondità all'interno della materia, dipende oltre che dalla sua energia anche dal tipo di radiazione e dal materiale con il quale avviene l'interazione. In alcuni casi questo processo può innescare la rottura dei legami fra atomi che sono normalmente legati nella stessa molecola.

Le radiazioni ionizzanti si dividono in due categorie principali, a seconda che la ionizzazione del mezzo irradiato avvenga per via diretta o indiretta: *radiazioni direttamente ionizzanti* e *radiazioni indirettamente ionizzanti*. Le prime sono particelle cariche (elettroni, particelle beta, particelle alfa ecc.), mentre le seconde sono i cosiddetti fotoni (raggi X e raggi gamma), i neutroni eccetera.

Nel settore del packaging alimentare le radiazioni ionizzanti possono essere utilizzate per scopi diversi che vanno dalla decontaminazione o sterilizzazione dei materiali, alla modificazione della loro struttura molecolare per migliorarne le prestazioni, alla valutazione di alcune specifiche caratteristiche sfruttando proprio la capacità penetrante di questa porzione dello spettro elettromagnetico. Come si dirà più avanti nel testo (cap. 13), alcune radiazioni ionizzanti possono essere impiegate, con ovvie restrizioni di tipo legislativo, nella sterilizzazione non convenzionale di alimenti preconfezionati.

Tra le radiazioni direttamente ionizzanti, i fasci di elettroni accelerati (noti anche come *electron beam*) sono ampiamente utilizzati per applicazioni diverse. Le più comuni comprendono la modifica di proprietà termiche e meccaniche di polimeri attraverso meccanismi di reticolazione (*cross-linking*) o il trattamento di inchiostri e di rivestimenti usati nelle applicazioni di stampa. La tecnica dell'*electron beam* può anche essere impiegata nella deposizione e funzionalizzazione di *coating*, ossia di ridottissimi strati di materiale polimerico di diversa natura che conferiscono particolari proprietà al substrato su cui sono depositi, oppure per imprimere su carta e cartoncino disegni decorativi in rilievo (goffratura). Il fascio di elettroni viene generato per effetto termoionico da filamenti in tungsteno riscaldati a temperature molto alte (superiori a 2000 °C) e accelerato da un campo elettrico ad alto voltaggio in una camera sotto vuoto. In tali condizioni il fascio di elettroni viene focalizzato verso il materiale da trattare che si trova in camere di lavorazione opportunamente isolate dall'esterno. A differenza di altre radiazioni, il fascio di elettroni accelerato ha minor potere di penetrazione nei corpi, ma la sua capacità penetrante aumenta all'aumentare dell'energia. Gli effetti che si ottengono sui materiali trattati sono svariati e dipendono da parametri critici quali l'energia del fascio (legata alla capacità di penetrazione del materiale), la dose impartita (cioè l'energia assorbita per unità di massa) e il tasso di dose (la velocità alla quale la dose viene conferita).

Tra le radiazioni non direttamente ionizzanti, quelle impiegate, seppur con diverse limitazioni, nel settore del packaging sono le radiazioni γ , prodotte dal decadimento di nuclei radioattivi emessi dal cesio 137 o dal cobalto 60, e le radiazioni X, ottenute da lamine metalliche investite da elettroni accelerati.

A bassi dosaggi (5/10/15 kGy) i raggi γ possono sterilizzare prodotti o materie prime particolarmente "puliti" a monte del trattamento, oppure sanificare un prodotto al quale, per gli scopi di igiene applicativi finali, non è richiesta sterilità ma solamente l'eliminazione di muffe e funghi (per esempio sanitizzazione di tappi per bevande, vaschette ecc.). A medi dosaggi (20/25/30 kGy) i raggi γ sono in grado di sterilizzare materiali di confezionamento destinati non solo al comparto alimentare, ma anche a quello cosmetico e farmaceutico; a elevati dosaggi (100 kGy e oltre) vengono impiegati per la modifica della struttura molecolare di alcuni polimeri (vedi anche cap. 8). A tale proposito, l'effetto dell'irraggiamento con radiazioni ionizzanti su una macromolecola – non solo di sintesi, come i polimeri plastici, ma anche naturale come gli amidi, gli acidi nucleici e le proteine – può essere quello di determinare una frammentazione (evento che peggiora le proprietà meccaniche e aumenta il rischio di migrazione, con possibile contaminazione dell'alimento), oppure una reticolazione, che si traduce in una maggiore densità e in migliori prestazioni meccaniche e diffusionali (minore tendenza alla cessione di frammenti di materiale all'alimento, minore permeabilità grazie a una maggio-

Tabella 3.18 Comportamento di alcuni materiali sottoposti a irraggiamento con radiazioni ionizzanti

Materiale	Comportamento
Polietilene	Prevale la reticolazione
Polistirene	Idem
Poliestere	Idem
Etilenvinil acetato	Idem
Tetrafluoroetilene	Idem
Cellulosa	Prevale la degradazione
Polivinilcloruro	Comportamento misto
Esteri della cellulosa	Idem
Policarbonato	Idem
Poliammide	Idem
Polipropilene	Idem

re compattezza del materiale). Con la reticolazione si può migliorare la performance del materiale grazie a un controllo della struttura chimica, favorendo una riduzione dello spessore e della massa del materiale impiegato e riducendo, quindi, anche l'impatto ambientale. La tabella 3.18 riassume i comportamenti tipici di alcuni materiali di interesse per il settore del confezionamento. In alcuni Paesi è consentito l'irraggiamento di prodotti alimentari pre-confezionati. In questo caso il materiale deve possedere particolari caratteristiche di resistenza. In tabella 3.19 sono riportate le dosi massime consigliate per alcuni materiali di confezionamento, al fine di evitare fenomeni di frammentazione e reticolazione dei costituenti.

I raggi X (10^{19} - 10^{16} Hz) sono radiazioni ad alta frequenza e alta energia che presentano lunghezze d'onda dello stesso ordine di grandezza delle distanze tra gli atomi nei solidi. Come i raggi γ sono radiazioni penetranti e non esistono corpi in grado di assorbirle totalmente quando attraversati. Per tale caratteristica vengono impiegati in ambiti medici (radio-

Tabella 3.19 Dosi massime di radiazioni ionizzanti per alcuni materiali di confezionamento

Materiale	Dose massima (kGy)
Cellophane patinato con nitrocellulosa	10
Carte glassine	10
Cartoncini patinati	10
Carta Kraft	0,5
Film in polietilentereftalato	10
Film in polistirene	10
Film in cloruro di polivinilidene e copolimeri	10
Nylon 11 (Poliammide-11)	10
Copolimeri etilenvinil acetato	30
Pergamena vegetale	60
Film in polietilene (polimero di base)	60
Nylon 6 (poliammide-6)	60

grafia, radioscopia ecc.). Nell'ambito dei materiali di packaging i raggi X vengono ampiamente utilizzati in tecniche analitiche che sfruttano la capacità di tali radiazioni di promuovere l'emissione di energia secondaria per fluorescenza da parte di atomi irradiati. L'energia e l'intensità di tale emissione consentono di determinare lo spessore e il rapporto tra i costituenti di un materiale. I raggi X consentono, inoltre, di individuare difetti e contaminanti presenti anche in tracce in materiali diversi come metalli, vetri e ceramiche e anche polimeri plastici ad alta densità. Spesso, nei processi in linea, i raggi X sono utilizzati per verificare il sovra- o il sottoriempimento di un contenitore, il contenuto mancante o danneggiato, difetti del packaging, forme non standard ecc. Infine, i raggi X sono utilizzati con successo nella differenziazione dei rifiuti urbani solidi per la loro capacità di riconoscere diversi tipi di materiali sulla base della loro composizione chimica.

3.4.4 Comportamento di un materiale irraggiato con microonde

Le microonde sono radiazioni elettromagnetiche con lunghezze d'onda comprese tra quelle delle onde radio più corte e quelle dell'infrarosso. Hanno frequenze comprese tra 300 MHz e 30 GHz; trovano largo impiego, in ambito sia domestico sia industriale, per riscaldare, scongelare e, in parte, sanitzare prodotti alimentari anche già confezionati.

Il comportamento dei materiali di packaging irraggiati con queste radiazioni è assai diversificato ed è legato alla loro natura chimica e alla loro organizzazione molecolare. Se il materiale contiene molecole polari o ioni liberi, questi tendono a muoversi e a orientarsi in dipendenza dell'orientazione del campo elettrico della radiazione che li investe e che varia con elevata frequenza (figura 3.32). Questi movimenti danno luogo a urti che portano a dissipazione di energia cinetica con produzione di calore, tipica dei materiali che assorbono le microonde. La tabella 3.20 riporta il comportamento in risposta all'irraggiamento con microonde di alcuni materiali comunemente impiegati nel confezionamento alimentare.

I materiali destinati all'utilizzo in forno a microonde possono essere o meno trasparenti alle microonde, a seconda che fungano semplicemente da supporto agli alimenti o che debbano interagire con le radiazioni per coadiuvare la cottura. I materiali inerti includono vetro, carta e materie plastiche e sono trasparenti alle microonde, quindi non si riscaldano direttamente e consentono l'assorbimento della massima quantità possibile di energia da parte dell'alimento. I materiali più comuni sono il polipropilene (PP), qualora sia richiesta una buona barriera al vapore d'acqua, e il polietilentereftalato cristallino (CPET), poiché avendo pun-

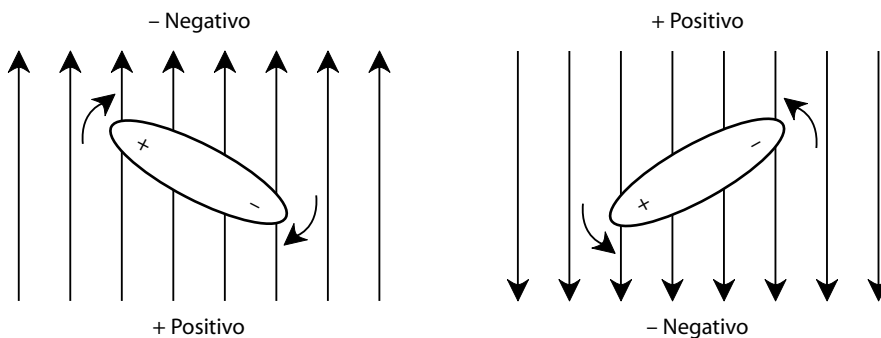


Figura 3.32 Movimento di un dipolo in un campo elettrico.

Tabella 3.20 Comportamento di alcuni materiali irraggiati con microonde

Materiali	Comportamento	Osservazioni
Metalli	Assorbente, riflettente	Rischio di archi elettrici
Vetro	Trasparente	–
Cellulosa	Trasparente, assorbente	Dissipazione di energia
Polietilene	Trasparente	Rischio di fusione
Poliestere	Trasparente	–
Polistirene	Trasparente	–
Poliammide	Trasparente	–

ti di fusione superiori a 210 °C risultano idonei per molti tipi di alimenti. Il CPET presenta il vantaggio aggiuntivo di essere adatto sia per il forno a microonde sia per quello tradizionale. È possibile accoppiare il CPET con il polietilentereftalato amorfo (APET), in particolare per carne, pollame e prodotti ittici; grazie alla sua natura cristallina indotta durante il processo di termoformatura, il CPET apporta stabilità alle alte temperature, l'APET è invece utilizzato soprattutto per la conservazione alle basse temperature e, data la sua trasparenza, consente al consumatore la visione del prodotto prima dell'acquisto.

A partire dagli anni Ottanta, accanto ai materiali tradizionali, sono stati introdotti materiali definiti “susettori” di microonde. Si tratta di dispositivi impiegati per convertire l'energia delle microonde in calore per riscaldare il prodotto. Un materiale suscettore è un composito, generalmente costituito da una matrice polimerica, trasparente alle microonde, nella quale sono inglobati materiali finemente dispersi, che risentono di una o entrambe le componenti elettromagnetiche delle microonde. Quando il materiale viene investito da microonde il componente suscettore inglobato nella matrice polimerica si riscalda, raggiungendo temperature elevate. La parte a contatto con l'alimento gli trasferisce energia termica per conduzione, mentre le altre parti emettono energia in forma di radiazioni infrarosse che raggiungono la superficie dell'alimento e consentono il riscaldamento dell'atmosfera circostante il prodotto.

Esistono due diverse tipologie di materiali suscettori.

- Materiali suscettibili alla componente magnetica delle microonde, o ferromagnetici (ferro, cobalto, ossidi e leghe di questi materiali, ferrite). Se investiti da un'onda elettromagnetica, tali materiali oscillano per effetto del campo magnetico variabile e si riscaldano fino a una determinata temperatura, detta temperatura di Curie, oltre la quale il loro comportamento da ferromagnetico diviene paramagnetico: diventano perciò trasparenti alle microonde. La temperatura di Curie ideale per un materiale suscettore è intorno ai 250 °C. Esempi di utilizzo sono: piatti ceramici con inclusioni di ferriti, leghe nichel-rame incluse in materiali plastici, polveri di ferriti incollate mediante collanti organici a fogli di alluminio.
- Materiali che risentono della componente elettrica del campo magnetico (polveri di carbonio, alluminio in scaglie o in film sottili). In tale caso il riscaldamento avviene per effetto dell'induzione di correnti elettriche nel suscettore che, opponendo elevata resistenza alla circolazione elettrica, si surriscalda. Questa tipologia comprende film plastici contenenti polveri di carbonio o alluminio in scaglie, film plastici metallizzati e poliaccoppiati metallizzati.

Si possono utilizzare contemporaneamente materiali appartenenti alle due diverse categorie, in modo da sfruttare entrambe le componenti delle microonde.

3.5 Densità e proprietà relative

3.5.1 Densità

La densità (ρ) rappresenta la massa dell'unità di volume (massa volumica); le unità di misura più frequentemente impiegate per definirla sono g cm^{-3} o kg m^{-3} (1 g cm^{-3} corrisponde a $10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$). La densità può essere considerata una stima della concentrazione della materia e permette di differenziare agevolmente, anche in senso economico, i diversi materiali (tabella 3.21). Per alcuni materiali può rappresentare un parametro di identificazione, come nel caso di materie plastiche molto simili.

Per materiali non omogenei (plastiche espanse, estrusi pellettizzati, sinterizzati ecc.) si è soliti esprimere, al posto della densità, una massa volumica apparente (*bulk density*), definibile come il rapporto tra il volume complessivo (che, di fatto, è pari alla capacità del contenitore) e la massa del materiale.

Tabella 3.21 Densità dei principali materiali di confezionamento

Materiale	Massa volumica (g cm^{-3})
Acciaio	8
Banda stagnata	8
Alluminio	2,7-3,2
Vetro	2,4-2,8
Cellophane	1,5
Polistirene	1,04-1,08
Polipropilene	0,88-0,91
Legno (quercia)	0,60-0,90
Carta	0,75-1,15

3.5.2 Grammatatura

Tra le proprietà derivate dalla densità si può indicare la grammatatura (G), in quanto rapporto tra il peso e la superficie di un materiale piano (assimilabile a un parallelepipedo). La sua unità di misura è g m^{-2} .

Questa grandezza è molto utilizzata per caratterizzare sia i materiali cellulósici sia i materiali plastici, i rivestimenti (coating) e le vernici. La grammatatura è in relazione sia allo spessore del materiale (altezza del parallelepipedo, l) sia alla sua densità ρ (g cm^{-3}): il rapporto tra la grammatatura (G) e la densità (ρ) permette dunque di ricavare il valore dello spessore (l):

$$\frac{G(\text{g m}^{-2})}{\rho(\text{g cm}^{-3})} = l(\mu\text{m}) \quad (3.31)$$

Gli esercizi di autovalutazione di questo capitolo si trovano a pagina 493

Bibliografia

- ASTM Standard D1003-07e1 (2007) Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics. ASTM International, West Conshohocken, PA. DOI: 10.1520/D1003-07.
- ASTM Standard D774/D774M-97 (2007) Standard Test Method for Bursting Strength of Paper. ASTM International, West Conshohocken, PA. DOI: 10.1520/D0774_D0774M-97R07.
- ASTM Standard D1938-08 (2008) Standard Test Method for Tear-Propagation Resistance (Trouser Tear) of Plastic Film and Thin Sheeting by a Single-Tear Method. ASTM International, West Conshohocken, PA. DOI: 10.1520/D1938-08.
- ASTM Standard D2457-08 (2008) Standard Test Method for Specular Gloss of Plastic Films and Solid Plastics. ASTM International, West Conshohocken, PA. DOI: 10.1520/D2457-08.
- ASTM Standard D1004-09 (2009) Standard Test Method for Tear Resistance (Graves Tear) of Plastic Film and Sheeting. ASTM International, West Conshohocken, PA. DOI: 10.1520/D1004-09.
- Autori Vari (1996) The glass transition. In: *The Macrogalleria: A cyberwonderland of polymer fun* (<http://pslc.ws/italian/tg.htm>).
- Bellia L (2008) *Fisica tecnica ambientale (Illuminotecnica)* (<http://www.federica.unina.it/corsi/fisica-tecnica-ambientale-illuminotecnica/>).
- Bosset JO, Gallmann PU, Sieber R (1994) Influence of light transmittance of packaging materials on the shelf life of milk and dairy products – a review. In: Mathlouthi M (ed) *Food Packaging and Preservation*. Blackie Academic & Professional, London.
- Brown WE (1992) *Plastic in Food Packaging*. Marcel Dekker, New York, pp. 247-291.
- Brunelli E (2007) Il plasma e la carta. *Industria della carta*, 8: 24-27.
- Casati D (2006) Introduction to Adhesion Science & Technology. *Atti del Corso Angolo di contatto e adesione, Stazione Sperimentale Carta e Cartoni e Paste per Carta*, SSCCP, 20 ottobre, Milano.
- Cavella S, Masi P (1994) I materiali suscettori per l'impiego in forni a microonde: stato dell'arte e prospettive. In: Piergiovanni L, Fava P (eds) *Imballaggio funzionale per una migliore qualità degli alimenti confezionati*. CNR-RAISA, Sottoprogetto 4, Milano, pp. 43-48.
- Chiantore O (2007) *I polimeri amorfi* (<http://scienzadeimateriali.campusnet.unito.it/didattica/att/accd.3573.file.pdf>).
- Chibowski E (2007) On some relations between advancing, receding and Young's contact angles. *Adv Colloid Interface Sci*, 133(1): 51-59.
- Ciardelli F (2005) Materiali polimerici. In: *Enciclopedia degli idrocarburi*, pp.741-757 (http://www.treccani.it/export/sites/default/Portale/sito/altre_aree/scienze_della_terra/enciclopedia/italiano_vol_2/739-758ITA3.pdf).
- Decker EL, Frank B, Suo Y, Garoff S (1999) Physics of contact angle measurement. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 156(1-3): 177-189.
- Decker EL, Garoff S (1997) Contact Line Structure and Dynamics on Surfaces with Contact Angle Hysteresis. *Langmuir*, 13(23): 6321-6332.
- Garfagnini A (2004) *Appunti delle lezioni di fisica sui fenomeni di superficie nei liquidi*. Università degli Studi di Padova (http://www.pd.infn.it/~bobisut/tensione_superf.pdf).
- Grodzka J, Pomianowski A (2006) Wettability versus Hydrophilicity. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 40: 5-18.
- Hansen FK (2004) *The Measurement of Surface Energy of Polymers by Means of Contact Angles of Liquids on Solid Surfaces*. Department of Chemistry, University of Oslo.
- Hernandez RJ, Selke SEM, Culter J, Culter JD (2000) *Plastics Packaging: Properties, Processing, Applications, and Regulations*. Hanser Gardner Publications, Cincinnati.
- Kwok DY, Neumann AW (1999) Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Adv Colloid Interface Sci*, 81; 3: 167-249.
- Lee DS, Yam KL, Piergiovanni L (2008) *Food Packaging Science and Technology*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 43-77.

- Licciulli A, Greco A (2009) *Le proprietà meccaniche*. Corso di Scienza e Ingegneria dei Materiali (http://www.antonio.licciulli.unile.it/pdf_2009/proprieta_meccaniche_sim.pdf).
- Moncada Lo Giudice A, de Lieto Vollaro G (2007) *Illuminotecnica*. Casa Editrice Ambrosiana, Milano.
- Nicoli MC (2005) *Appunti del corso di Tecnologie alimentari non convenzionali*. Dipartimento di Scienze degli Alimenti, Università di Udine.
- Palladino P (2002) *Lezioni di illuminotecnica*. Tecniche Nuove, Milano.
- Piergiovanni L, Limbo S (2004) The protective effect of film metallization against oxidative deterioration and discoloration of sensitive foods. *Packag Technol Sci*, 17(3):155-164.
- Pulvirenti A (ed. it. a cura di) (2009) *Microbiologia degli alimenti*. Springer-Verlag Italia, Milano, pp. 405-430.
- Riganakos KA, Koller WD, Ehlermann DAE et al. (1999) Effects of ionizing radiation on properties of monolayer and multilayer flexible food packaging materials. *Radiat Phy Chem*, 54(5): 527-540.
- Robertson GL (1993) *Food Packaging Principles and Practices*. Marcel Dekker, New York, pp. 63-72.
- Rouillard V, Lamb M (2008) On the effects of sampling parameters when surveying distribution vibrations. *Packag Technol Sci*, 21(8): 467-477.
- Ryynänen S (1995) The electromagnetic properties of food materials: A review of the basic principles. *J Food Eng*, 26(4): 409-429.
- Taylor AEF (2000) *Illumination Fundamentals*. Lighting Research Center. Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY (<http://www.opticalres.com/lt/illuminationfund.pdf>).

Capitolo 4

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

4.1 Permeazione di gas e vapori

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

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

4.1.1 Descrizione fenomenologica della permeazione

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

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

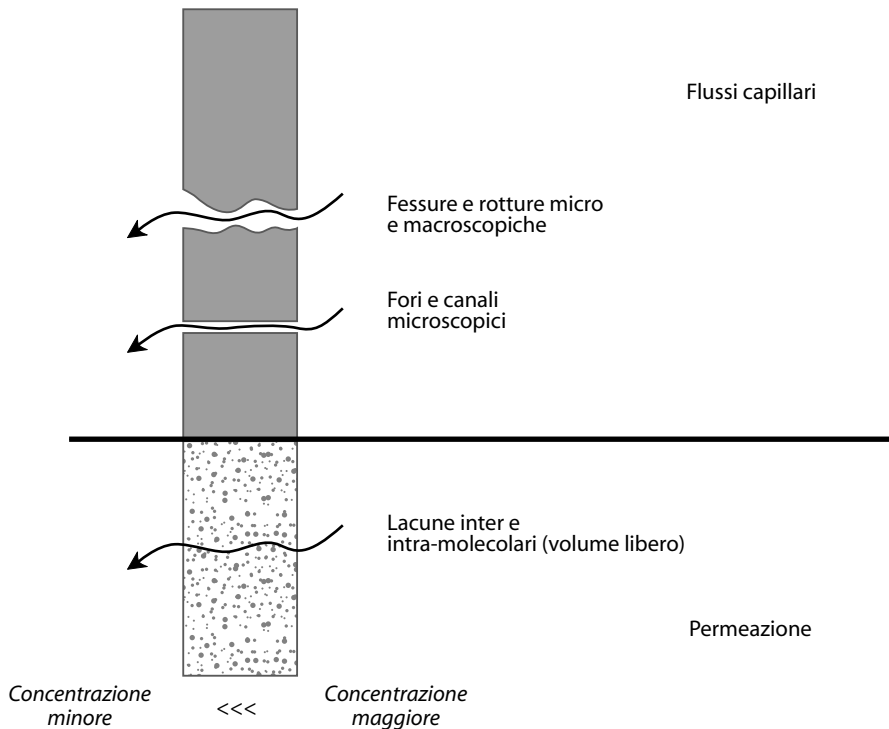


Figura 4.1 Rappresentazione schematica del flusso capillare e della permeazione.

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

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

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

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

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

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

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

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

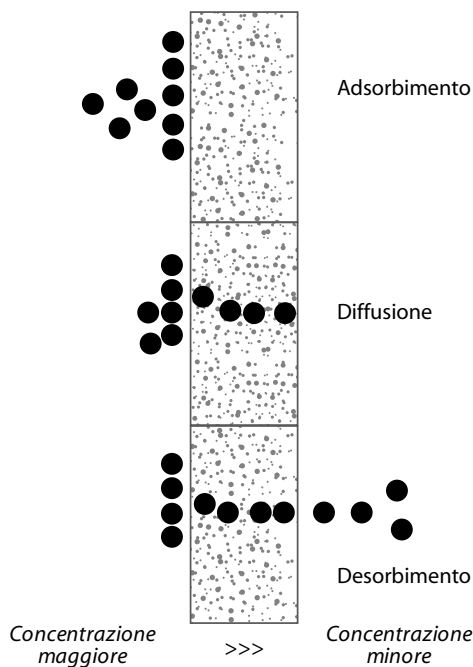


Figura 4.2 Rappresentazione schematica del processo di permeazione.

4.1.2 Descrizione quantitativa della permeazione

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

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

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

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

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

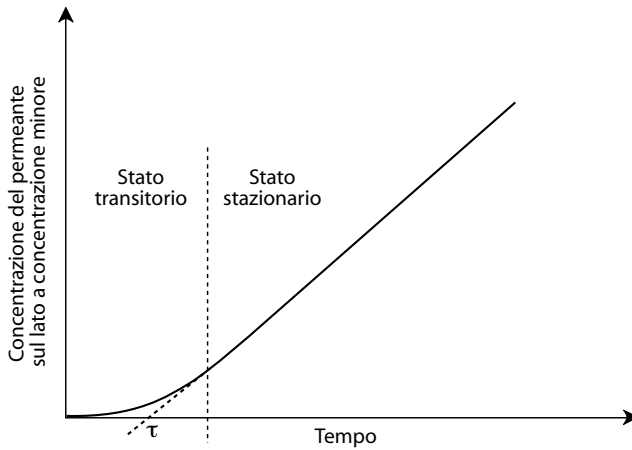


Figura 4.3 Evoluzione nel tempo della concentrazione del permeante (τ = tempo di ritardo).

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

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

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

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

dove:

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

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

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

x = lunghezza nella direzione del flusso (cm).

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

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

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

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

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

dove:

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

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

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

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

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

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

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

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

oppure (dall'equazione 4.7):

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

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

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

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

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

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

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

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

4.1.3 Fattori che influenzano la permeabilità

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

4.1.3.1 Natura del materiale

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

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

Sostituente	<i>KPO₂</i> (relativa)
-OH	1
-CN	4
-Cl	800
-F	1.500
-Acrilico	1.700
-CH ₃	15.000
-Fenile	42.000
-H	48.000

* Elaborazione su dati di Pascat, 1986

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

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

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

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

Polimero	Cristallinità (%)	KPO₂ (relativa)
Polietilene	50	4,3
Polietilene	80	1
Poliammide	20	5
Poliammide	40	1

* Elaborazione su dati di Pascat, 1986

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

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

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

Trattamento	KPO₂ (relativa)
Non irradiato	1
10 ⁸ Roentgen a 0 °C	0,55
10 ⁸ Roentgen a 45 °C	0,55

* Elaborazione su dati di Pascat, 1986

4.1.3.2 Natura del permeante

La dimensione della specie permeante può influenzare la velocità di trasmissione; per esempio, è stato misurato che nella gomma la capacità permeante dell'elio (PM = 4 Da) è da 3 a 4 volte maggiore di quella dell'idrogeno (PM = 2 Da). Tuttavia, per i gas che interessano maggiormente il food packaging (O₂, N₂ e CO₂) non esiste alcuna relazione tra dimensione molecolare e capacità permeante; in tutti i polimeri, infatti, la CO₂ si dimostra più permeante degli altri gas, sebbene il suo diametro molecolare (3,4 Å) sia maggiore di quello dell'O₂ (3,1 Å) che, a sua volta, è sempre più permeante dell'N₂ (3,0 Å).

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

Tabella 4.5 Rapporti di permeabilità (selettività) per alcuni polimeri

Materiale	O₂/N₂	CO₂/N₂	CO₂/O₂
Poliestere tereftalato	4,4	31	7,0
Poliammide	3,8	16	14,2
Polivinilcloruro non plastificato	3,0	25	8,3
Polietilene a bassa densità	2,9	19	6,5
Polietilene ad alta densità	3,9	13	3,3
Polistirene	3,8	30	7,9
Polipropilene orientato	4,6	12	2,7

4.1.3.3 Fattori tecnologici

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

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

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

Tabella 4.6 Effetto di una carica minerale sulla permeabilità del polietilene

CaCO₃ aggiunto (%)	KPO₂ (relativa)
0	1
15	2
25	4

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

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

Tabella 4.7 Effetto dell'orientazione sulla permeabilità di alcuni polimeri

Polimero	Orientazione (%)	KPO₂ (relativa)
Polipropilene	0	1
Polipropilene	300	0,57
Poliestere tereftalato	0	1
Poliestere tereftalato	300	0,68
Polistirene	0	1
Polistirene	300	0,88

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

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

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

4.1.3.4 Condizioni ambientali

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

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

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

Polimero	UR%	KPO₂ (relativa)
Polivinilalcol	0	1
Polivinilalcol	95	4.800
Cellophane	0	1
Cellophane	95	1.500
Poliammide, Nylon 6	0	1
Poliammide, Nylon 6	95	4,3
Copolimero etilenvinilalcol	0	1
Copolimero etilenvinilalcol	95	120

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

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

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

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

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

dove:

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

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

T = temperatura assoluta (K);

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

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

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

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

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

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

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

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

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

oppure

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

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

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

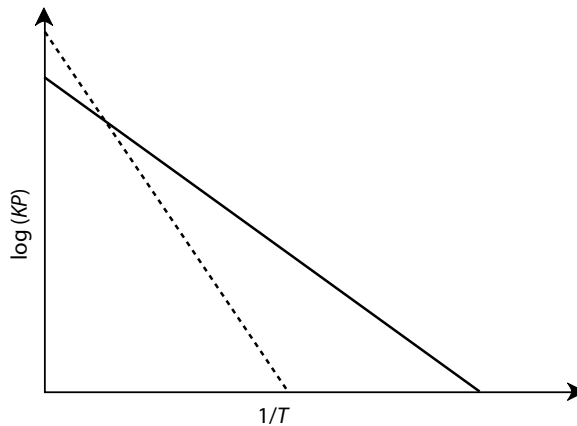


Figura 4.5 Variazione di KP , in funzione del reciproco della temperatura, per due materiali con diversa sensibilità termica.

4.1.4 Coefficiente di permeabilità, permeabilità e velocità di trasmissione

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

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

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

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

un materiale. Ossia ricavando P (permeabilità) o KP (coefficiente di permeabilità) da misure condotte sotto diverse forze motrici possono ottenersi valori differenti, poiché non è rispettata un'esatta proporzionalità diretta tra flusso di permeante (Q/t) e differenza di pressione ($p_1 - p_2$). Per questo motivo, ma anche per ragioni di praticità, è pure invalso l'uso di non considerare la differenza di pressione parziale nel calcolo, ma di indicarla come una condizione della misura. Secondo le norme statunitensi questa nuova grandezza è definita *gas transmission rate*; essa corrisponde alla quantità di gas che attraversa una superficie unitaria, di dato spessore e sotto una data differenza di pressione parziale, nell'unità di tempo. Le unità di misura sono dunque $\text{cm}^3 \text{ m}^{-2} 24\text{h}^{-1}$. Viene indicata con le lettere TR (*transmission rate*), precedute dalla lettera G in stampatello maiuscolo, che sta per gas, o da una sigla che indica il tipo di gas (O, N, AC) o dal simbolo chimico (O_2 , N_2 , CO_2). In teoria, la velocità di trasmissione può corrispondere al prodotto di P per la forza motrice secondo l'equazione:

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

4.1.5 Velocità di trasmissione del vapor d'acqua

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

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

dove:

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

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

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

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

T, T_0 = temperature assolute (K).

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

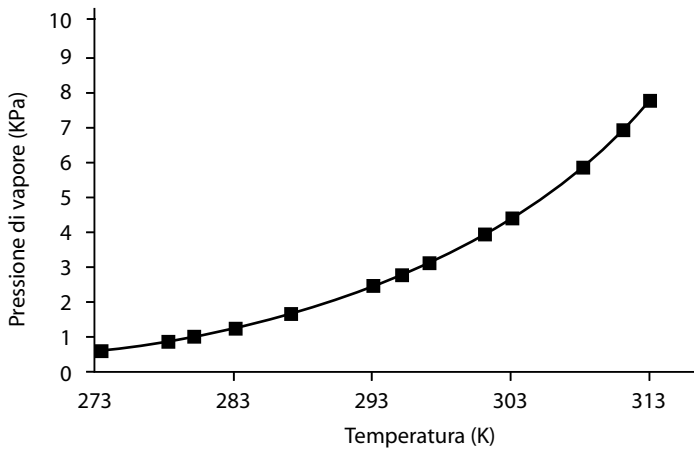


Figura 4.6 Variazione della tensione di vapore in funzione della temperatura.

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

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

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

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

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tensione di vapore		
	mmHg	mbar	Pa
5	6,54	8,71782	871,782
7	7,51	10,01083	1001,083
10	9,21	12,27693	1227,693
14	11,99	15,98267	1598,267
20	17,50	23,32750	2332,750
22	19,83	26,43339	2643,339
24	22,34	29,77922	2977,922
28	28,35	37,79055	3779,055
30	31,82	42,41606	4241,606
35	41,17	54,87961	5487,961
38	49,69	66,23677	6623,677
40	55,32	73,74156	7374,156

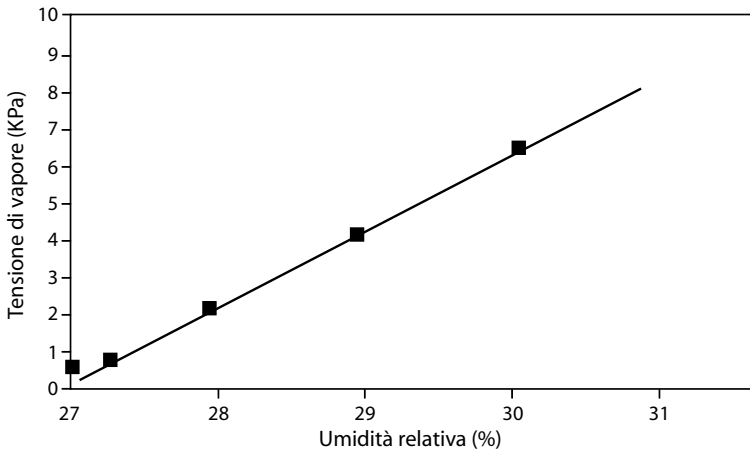


Figura 4.7 Variazione della tensione di vapore dell’acqua a 20 °C in funzione dell’UR.

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

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

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

dove:

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

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

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

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

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

4.1.6 Tecniche di misura della permeabilità ai gas

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

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

4.1.6.1 Metodo delle pressioni assolute

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

4.1.6.2 Metodo isostatico

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

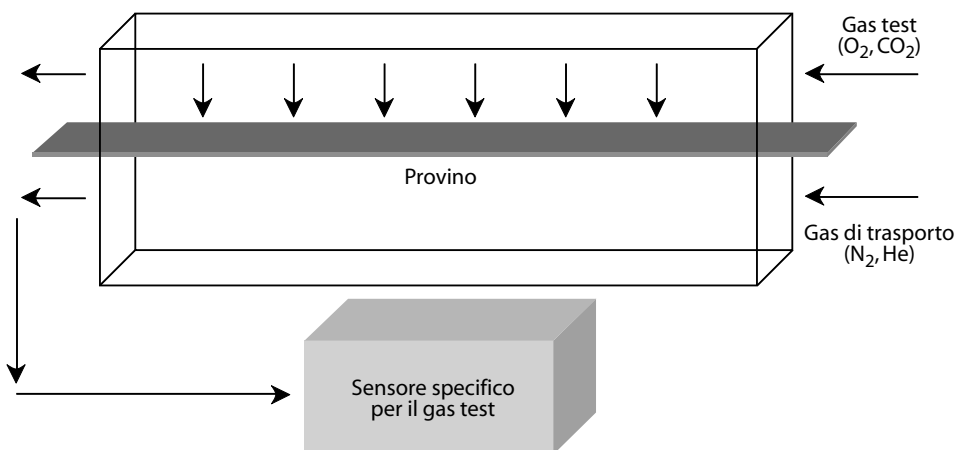


Figura 4.8 Metodo isostatico per la determinazione della permeabilità. Rappresentazione schematica dell'attrezzatura utilizzata.

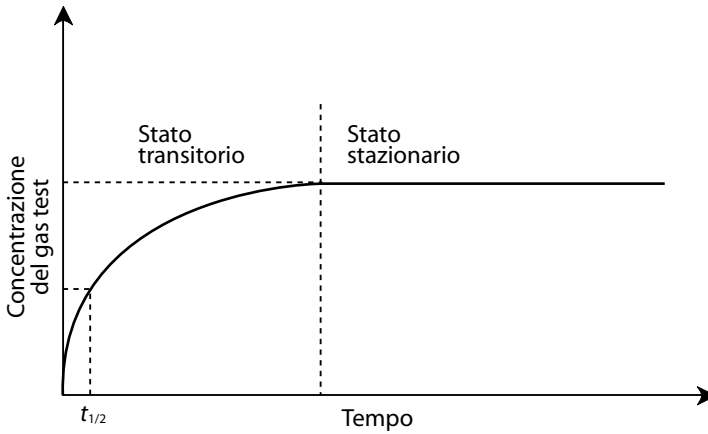


Figura 4.9 Metodo isostatico per la determinazione della permeabilità. Profilo della concentrazione del permeante nel tempo.

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

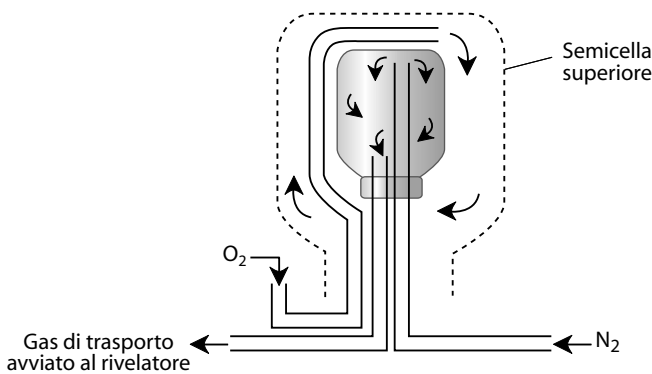


Figura 4.10 Metodo isostatico applicato a un contenitore finito.

4.1.6.3 Metodo quasi-isostatico

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

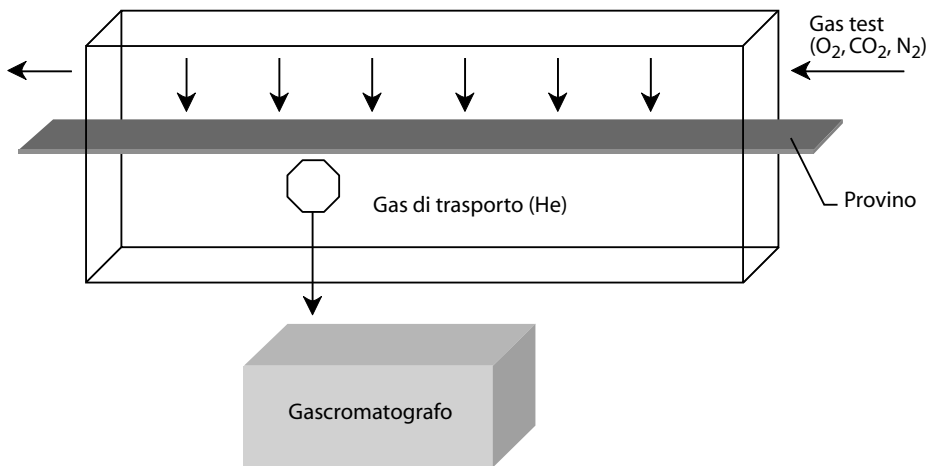


Figura 4.11 Metodo quasi-isostatico per la determinazione della permeabilità. Rappresentazione schematica dell'attrezzatura utilizzata.

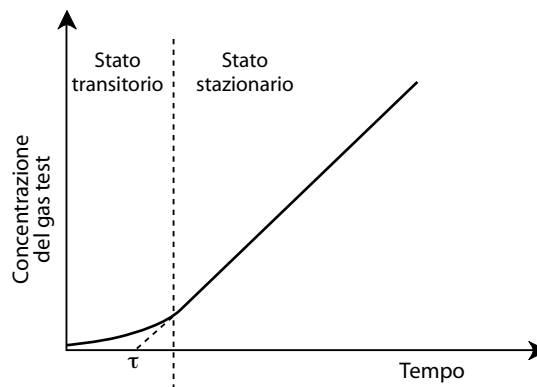


Figura 4.12 Metodo quasi-isostatico per la determinazione della permeabilità. Profilo della concentrazione del gas test nel tempo.

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

Materiale*	KPO₂^a	KPCO₂^a	KPN₂^a	PO₂^b	PCO₂^b	PN₂^b	O₂TR^c	CO₂TR^c	N₂TR^c
LDPE	190.000	70.000	63.000	9.500	3.500	3.150	1.985,5	1,75	2.457
HDPE	26.000	23.000	9.500	1.300	1.150	475	271,7	0,57	370,5
PP	62.000	210.000	8.000	3.100	10.500	400	647,9	5,25	312
PVA	830.000	31.000	-	41.500	1.550	-	8.673	0,77	-
EVOH (65% UR, 32% etilene)	20	-	-	1	-	-	0,21	-	-
PVDC	330	1.900	6.000	16,5	95	300	3,45	0,04	234
PTFE	2.800.000	650.000	86.000	140.000	32.500	4.300	29.260	16,25	3354
PET (40% cristallinità)	2.200	8.000	3.900	110	400	195	22,99	0,2	152,1
PET amorfo	3.800	20.000	-	190	1.000	0	39,71	0,5	-
PC	91.000	520.000	19.000	4.550	26.000	950	950,9	13,0	741
PA 6 (100% UR)	2.500	5.000	350	125	250	17,5	26,12	0,12	13,65
Cellophane (76% UR)	570	4.700	480	28,5	235	24	5,95	0,12	18,72

* Per il significato delle sigle, vedi il paragrafo 8.5

^a cm³ [STP] μm m⁻² bar⁻¹ 24h⁻¹

^b cm³ [STP] m⁻² bar⁻¹ 24h⁻¹, 20 μm

^c cm³ [STP] m⁻² 24h⁻¹, 20 μm in aria

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

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

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

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

dove:

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

il pedice (g) indica il gas considerato;

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

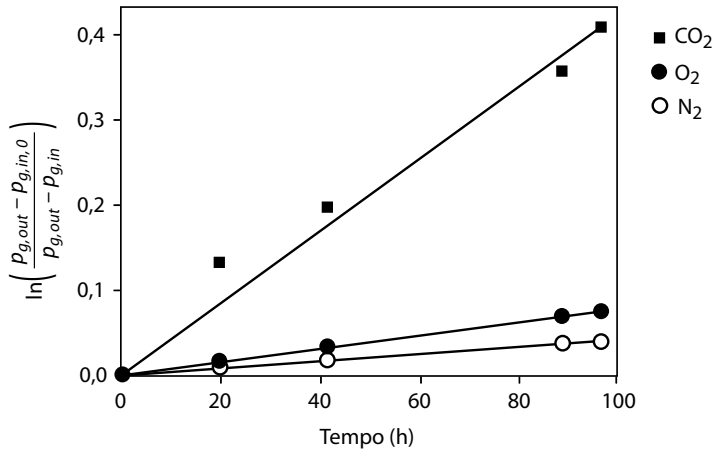


Figura 4.13 Ipotetica variazione della concentrazione di gas all'interno di una confezione.

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

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

dove:

V = volume della confezione vuota, quindi del gas;

dp = variazione di pressione.

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

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

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

4.1.7 Tecniche di misura della permeabilità al vapor d'acqua

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

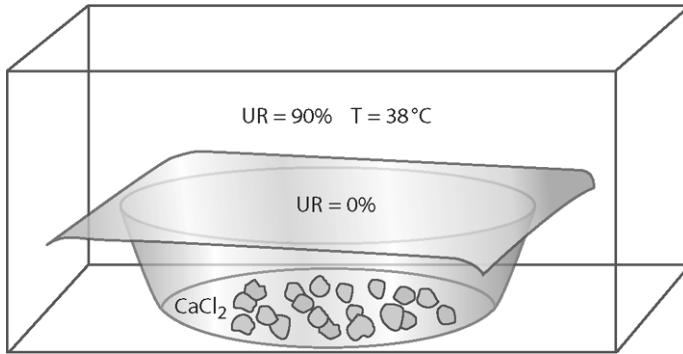


Figura 4.14 Sistema di misura della WVTR in condizioni tropicali mediante *dish method*.

4.1.7.1 Metodo delle tazze (*dish method*)

L'imboccatura di un contenitore leggero di metallo (tazza), riempito con un essiccante (frequentemente CaCl_2), viene chiusa ermeticamente con un provino del materiale di cui si vuole misurare la *WVTR* e di cui si conosce la superficie e lo spessore (figura 4.14). Il contenitore viene posto in un termostato a temperatura e umidità relativa costante e periodicamente pesato per determinare, attraverso l'aumento di peso dovuto all'assorbimento di umidità da parte dell'essiccante, la velocità di trasmissione del vapor d'acqua. Si tratta, di fatto, di un metodo ad accumulo e il valore della *WVTR* si determina dalla pendenza del tratto lineare della relazione tra il peso della tazza e il tempo (figura 4.15). L'essiccante contenuto all'interno della tazza mantiene, fino alla sua saturazione, l'umidità relativa interna a valori praticamente nulli, garantendo in questo modo la costanza della forza motrice. Il procedimento di misura è laborioso e può risultare lento richiedendo svariati giorni (in funzione della permeabilità), ma è accurato almeno quanto lo è la bilancia utilizzata per le misure. Determina in modo assoluto la trasmissione di vapor d'acqua e viene utilizzato anche come sistema di riferimento per altre tecniche di misura molto più rapide.

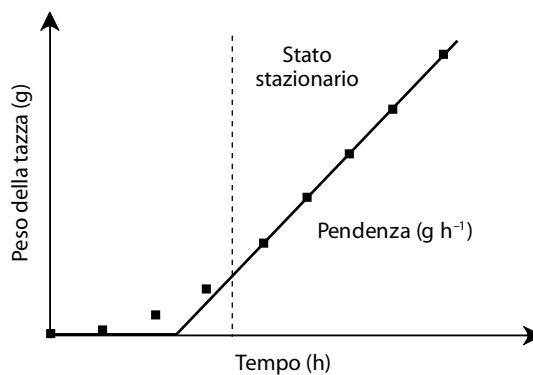


Figura 4.15 Tipico diagramma peso verso tempo nella misura della WVTR mediante *dish method*.

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

Materiale*	KPH_2O^a	PH_2O^b	$WVTR^c$	$WVTR^d$
LDPE	9.753,8	390,1	23,25	6,96
HDPE	3.251,3	130,1	7,75	2,32
OPP	2.275,9	91,0	5,43	1,63
PP	4.226,6	169,1	10,07	3,019
PVDC	260,1	10,4	0,62	0,18
PET (40% cristallinità)	9.753,8	390,1	23,26	6,97
PS	8.522,8	2.340,9	139,5	41,81
PA 6	97.538,1	3.901,5	232,5	69,68
EVOH	19.507,6	780,3	46,51	13,94
PVC plastificato	162.563,5	6.502,5	387,6	116,13

* Per il significato delle sigle si rinvia al paragrafo 8.5

^a $g \mu m^{-2} bar^{-1} 24h^{-1}$

^b $g m^{-2} bar^{-1} 24h^{-1}, 25 \mu m$

^c $g m^{-2} 24h^{-1}, 25 \mu m, 90\% \Delta UR, 38 \text{ }^\circ C$

^d $g m^{-2} 24h^{-1}, 20 \mu m, 60\% \Delta UR, 24 \text{ }^\circ C$

4.1.7.2 Metodo dinamico

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

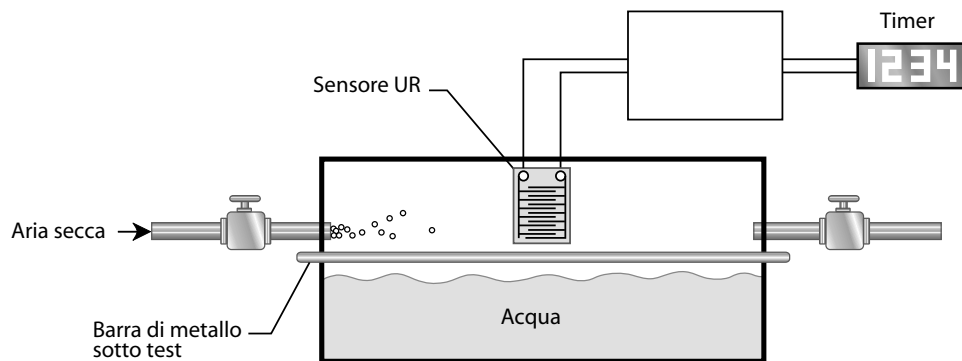


Figura 4.16 Sistema di misura della *WVTR* con il metodo dinamico.

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

4.1.8 Permeabilità ai vapori organici dei film plastici

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

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

4.1.8.1 Peso molecolare del permeante

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

4.1.8.2 Umidità relativa

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

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

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

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

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

4.1.8.3 Concentrazione del permeante

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

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

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

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

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

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

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

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

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

4.1.8.4 Metodo quasi-isostatico

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

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

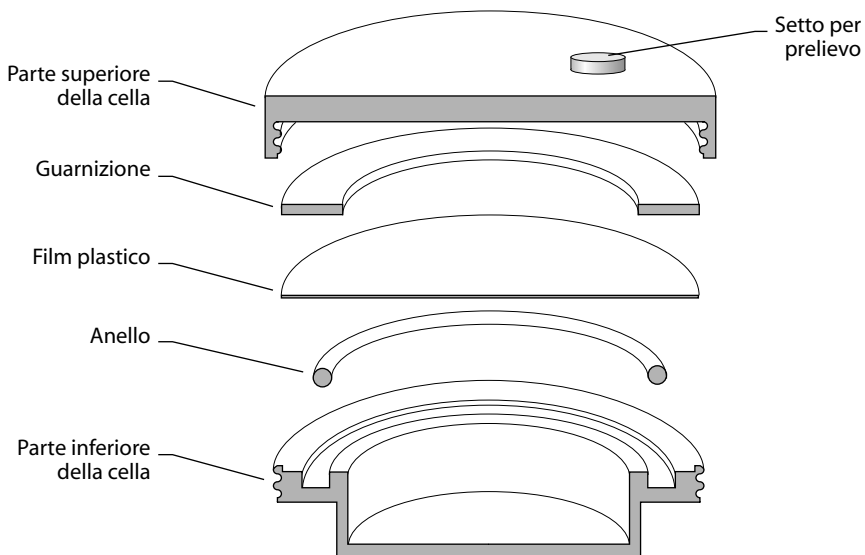


Figura 4.17 Cella per la valutazione della permeabilità agli aromi mediante metodo quasi-isostatico con prelievo manuale.

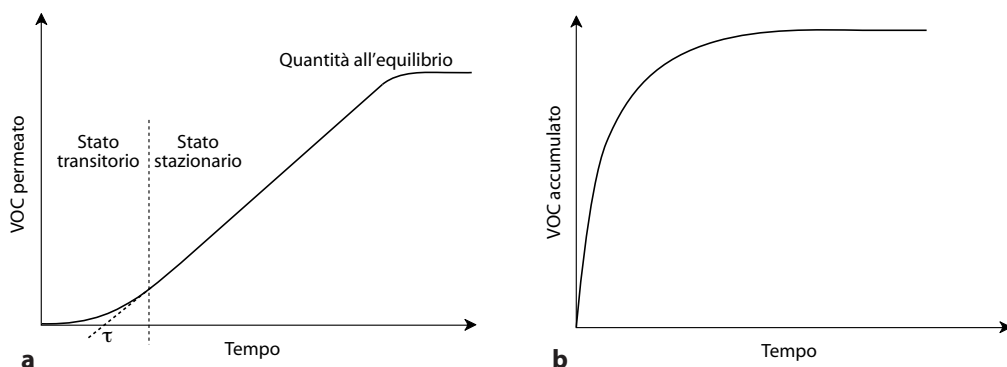


Figura 4.18 Variazione nel tempo della quantità di VOC permeata con il metodo quasi-isostatico (a) e della quantità di VOC accumulata nel campione con il metodo gravimetrico (b).

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

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

4.1.8.5 Metodo gravimetrico

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

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

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

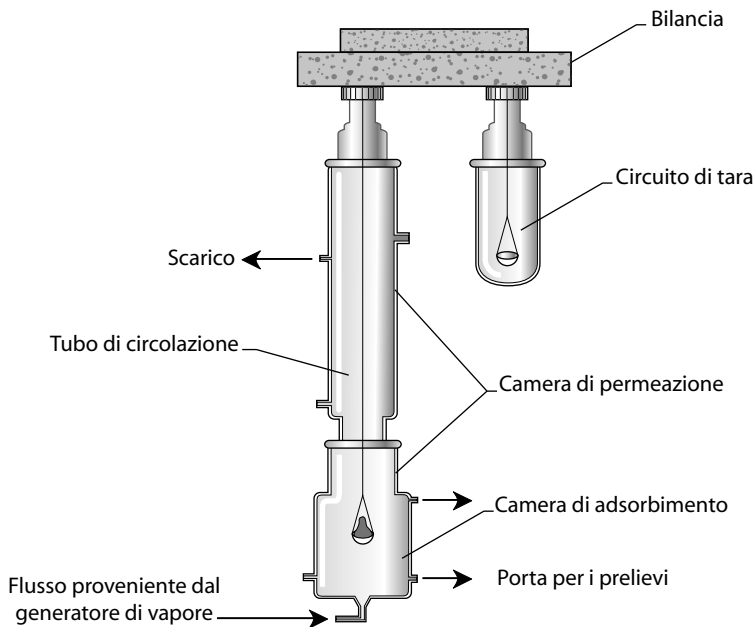


Figura 4.19 Rappresentazione schematica di un metodo gravimetrico.

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

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

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

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

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

4.2 Migrazione e altri fenomeni di trasporto di massa

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

4.2.1 Fenomeni di interazione

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

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

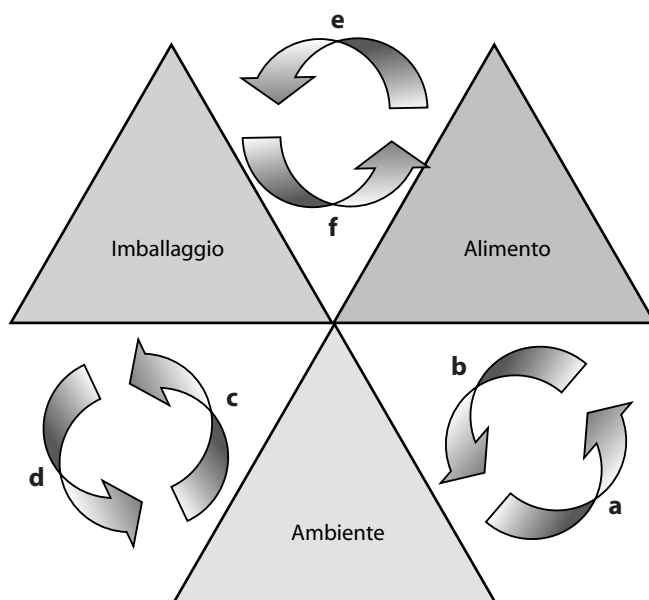


Figura 4.20 Possibili interazioni tra i tre costituenti che fanno parte del complesso sistema alimento/imballaggio/ambiente.

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

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

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

4.2.2 Potenziali migranti

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

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

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

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

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

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

4.2.3 Meccanismi della migrazione

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

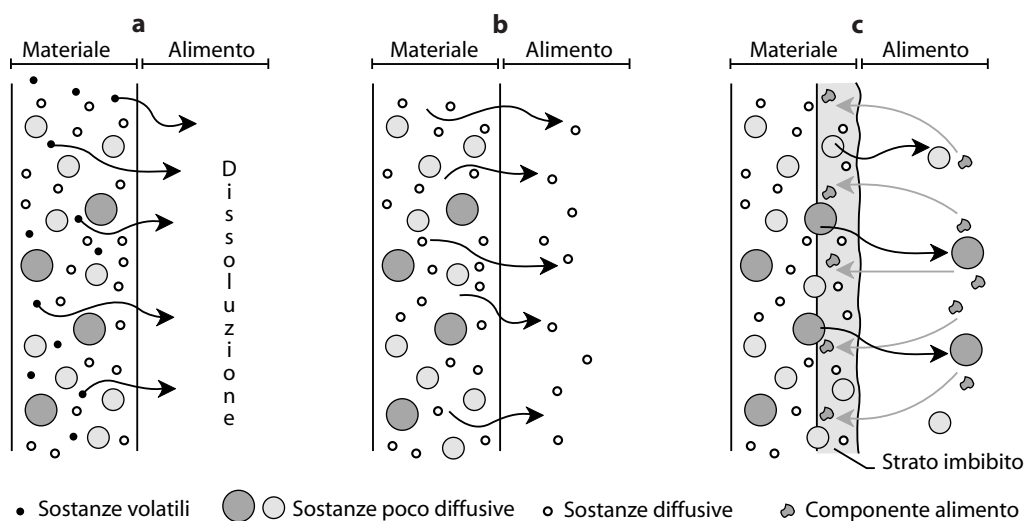


Figura 4.21 Meccanismi di migrazione nell'alimento. **a:** migrazione spontanea di sostanze volatili; **b:** migrazione per contatto di sostanze molto diffuse; **c:** migrazione per contatto di sostanze poco diffuse, dopo imbibizione del materiale.

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

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

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

4.2.4 Modelli di previsione della migrazione

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

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

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

Siano:

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

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

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

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

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

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

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

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

ρ_F, ρ_p = densità dell'alimento e dell'imballaggio;

A = rapporto V_F/V_p

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

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

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

completata la migrazione si potrà scrivere:

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

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

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

sarà quindi:

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

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

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

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

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

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

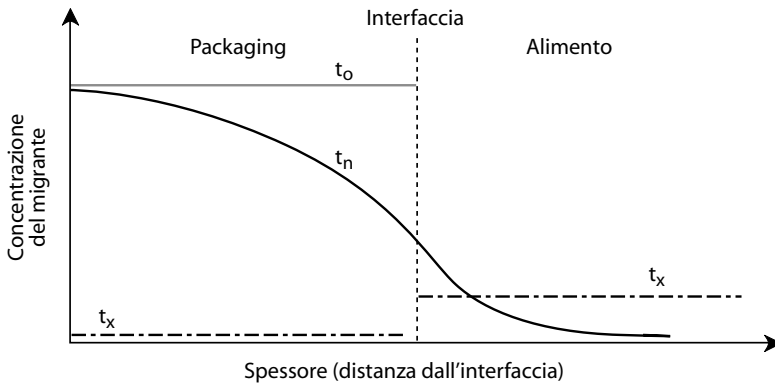


Figura 4.22 Rappresentazione grafica del modello di migrazione totale, a tempo infinito.

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

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

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

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

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

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

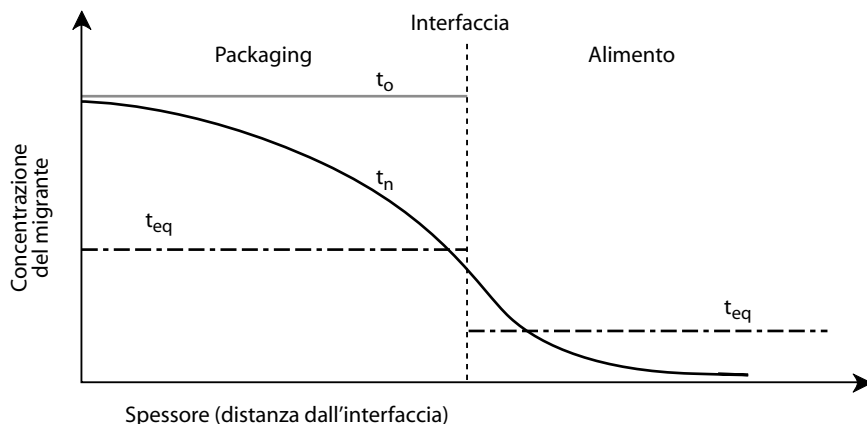


Figura 4.23 Rappresentazione grafica del modello della migrazione all'equilibrio.

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

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

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

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

per definizione:

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

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

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

raccogliendo $C_{F,eq}$

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

e dividendo per V_p si ottiene:

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

oppure:

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

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

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

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

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

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

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

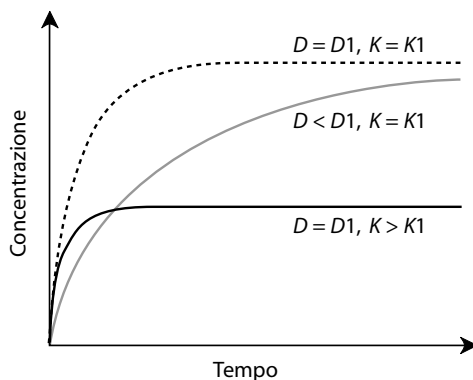


Figura 4.24 Effetto dei coefficienti di diffusione (D) e di ripartizione (K) sull'evoluzione nel tempo della migrazione.

dove:

D = coefficiente di diffusione del migrante nel polimero;

S = superficie di contatto;

L_p = spessore del materiale a contatto;

$\alpha = A/K_{PF}$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

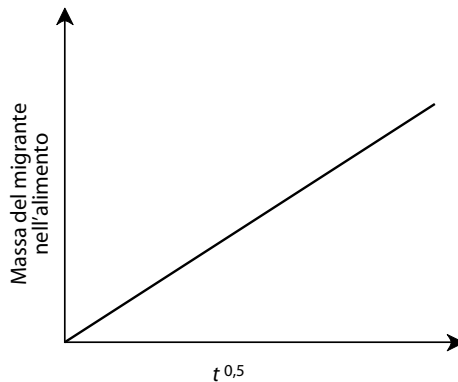


Figura 4.25 Relazione tra massa migrata nell'alimento al tempo t e radice quadrata del tempo.

4.3 Idoneità alimentare e legislazione

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Tabella 4.17 Situazione normativa dei materiali a contatto con gli alimenti

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

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

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

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

4.3.1 Conformità di composizione

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

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

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

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

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

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

4.3.2 Migrazione globale

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

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

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

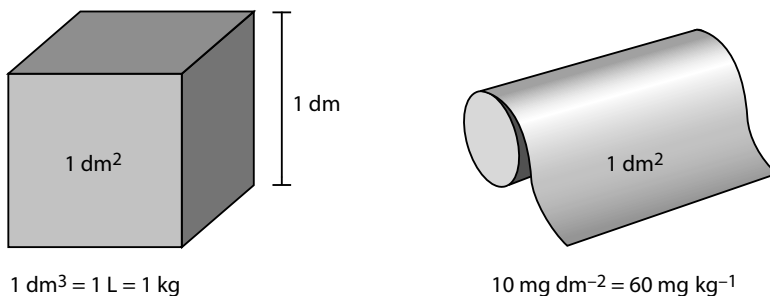


Figura 4.27 Corrispondenza tra le due modalità di espressione dei limiti di migrazione globale.

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

4.3.3 Migrazione specifica

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

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

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

4.3.4 Modalità di determinazione dei limiti OML e SML

4.3.4.1 Simulanti

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

4.3.4.2 Prove di contatto

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

Tabella 4.18 Simulanti da utilizzare per le prove di migrazione

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

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

Tabella 4.19 Simulanti da impiegare in riferimento agli alimenti a contatto

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

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

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

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

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

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

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

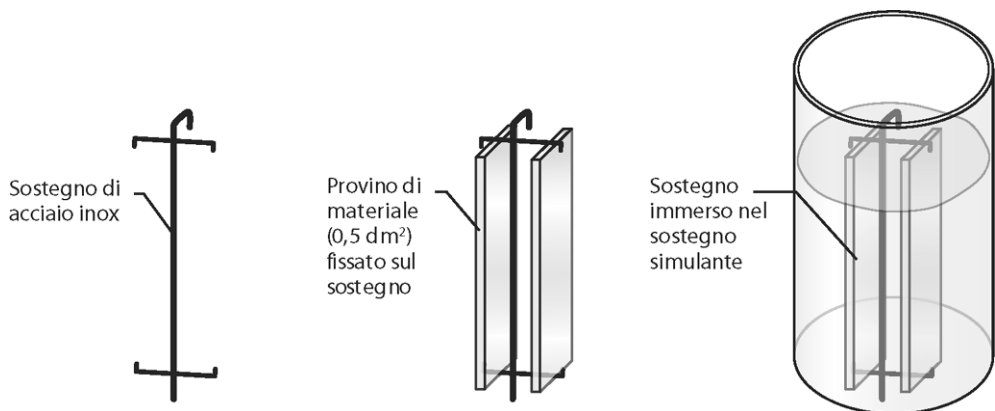


Figura 4.28 Dispositivo per le prove di immersione nel quale entrambe le facce del materiale sono poste a contatto con il simulante.

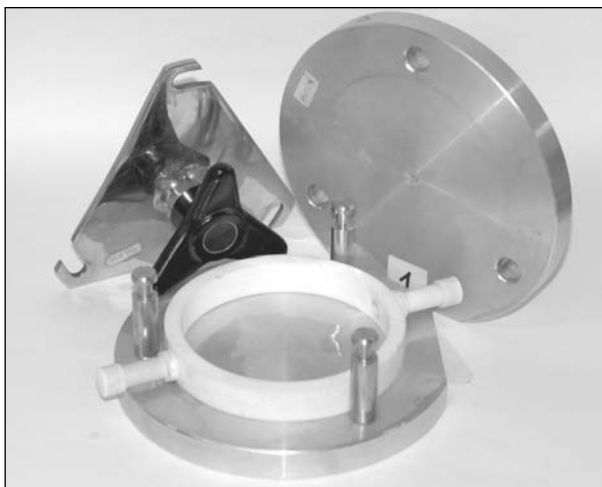


Figura 4.29 Cella *single side* impiegata per i test di migrazione.

corrisponde a 1 e non a 2 dm². Nella figura 4.29 è invece illustrata la cella di migrazione che si utilizza per testare un solo lato del materiale (*single side*). Queste stesse attrezzature sono utilizzate per la verifica dei limiti di migrazione specifica di cui si riportano nella tabella 4.21 alcuni valori.

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

Materiale	SML
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 L	Pb = 1,5 mg L ⁻¹ Cd = 0,1 mg L ⁻¹
Vetri al piombo	Pb = 0,3 mg kg ⁻¹
Oggetti di acciaio inossidabile	Cr (3+) = 0,1 mg kg ⁻¹ Ni = 0,1 mg kg ⁻¹
Acido 1-aminoundecanoico (monomero di materie plastiche)	5 mg kg ⁻¹
Acido tereftalico (monomero di materie plastiche)	7,5 mg kg ⁻¹
Anidride maleica (monomero di materie plastiche)	30 mg kg ⁻¹
Bisfenolo A (monomero di materie plastiche)	0,6 mg kg ⁻¹
Cloruro di vinile (monomero di materie plastiche)	0,01 mg kg ⁻¹
Etilenglicole (monomero di materie plastiche)	30 mg kg ⁻¹
4-metil-1-pentene (monomero di materie plastiche)	0,02
Tetraidrofurano (monomero di materie plastiche)	0,6 mg kg ⁻¹
Tetrafluoroetilene	0,05 mg kg ⁻¹

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

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

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

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

dove:

M = migrazione espressa in mg kg^{-1} ;

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

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

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

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

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

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

4.3.4.4 Test di migrazione per il simulante D

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

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

dove:

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

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

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

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

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

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

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

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

4.3.5 Altri aspetti del controllo di idoneità alimentare

4.3.5.1 Barriera funzionale

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

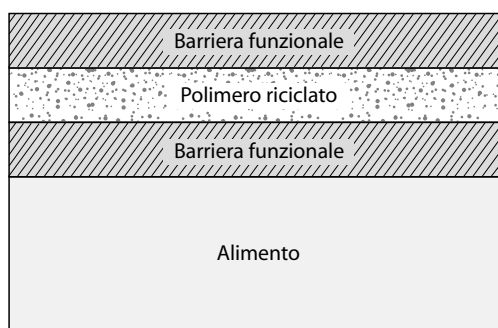


Figura 4.30 Rappresentazione schematica di una barriera funzionale.

4.3.5.2 Modelli di previsione

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

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

4.3.5.3 Materie plastiche riciclate

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

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

4.3.5.4 Idoneità sensoriale

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

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

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



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

4.3.5.5 Etichettatura positiva

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



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

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

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

Bibliografia

- ASTM Standard D3985-05 (2005) Standard Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Coulometric Sensor. ASTM International, West Conshohocken, PA. DOI: 10.1520/D3985-05.
- ASTM Standard F1307-02 (2007) Standard Test Method for Oxygen Transmission Rate Through Dry Packages Using a Coulometric Sensor. ASTM International, West Conshohocken, PA. DOI: 10.1520/F1307-02R07.
- ASTM Standard D1434-82(2009)e1 (2009) Standard Test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting. ASTM International, West Conshohocken, PA. DOI: 10.1520/D1434-82R09E01.
- Auras R, Harte B, Selke S (2006) Sorption of ethyl acetate and d-limonene in (poly)lactide polymers. *J Sci Food Agric*, 86: 648-656.
- Baner AL, Franz R, Piringer O (1994) Alternative fatty food simulant for polymer migration testing. In: Mathlouthi M (ed) *Food Packaging and Preservation*. Blackie Academic & Professional, London, pp. 24-47.
- Brown WE (1992) Barrier Design. In: *Plastics in Food Packaging*. Marcel Dekker, New York, pp. 292-357.
- Garlanda T, Masoero M (1966) Considerazioni sulla migrazione di componenti di materie plastiche in solvente a contatto. *La chimica e l'Industria*, 48: 936-943.
- Hernandez-Munoz P, Gavara R, Hernandez R (1999) Evaluation of solubility and diffusion coefficients in polymer film-vapor systems by sorption experiments. *Journal of Membrane Science*, 154: 195-204.
- Katan LL (ed) (1996) *Migration from Food Contact Materials*. Chapman & Hall, London, pp. 1-10.
- Laine R, Osburn J (1971) Permeability of polyethylene to organic vapors. *Journal of Applied Polymer Science*, 15: 327-339.
- Landois-Garza J, Hotchkiss JH (1988) Permeation of high-barrier films by ethyl-esters. Effect of permeant molecular weight, relative humidity and concentration. In: Hotchkiss JH (ed) *Food and Packaging Interactions*. ACS Symposium Series, pp. 42-58.
- Lim L, Tung M (1997) Vapor pressure of allyl isothiocyanate and its transport in PVDC/PVC copolymer packaging film. *J Food Sci*, 62(5): 1061-1066.
- Pascat B (1986) Study of some factors affecting permeability. In: Mathlouthi M (ed) *Food Packaging and Preservation*. Elsevier Applied Science, London, pp. 7-23.
- Pennarun PY, Dole P, Feigenbaum A (2004) Overestimated Diffusion Coefficients for the Prediction of Worst Case Migration from PET: Application to Recycled PET and to Functional barriers Assessment. *Packag Technol Sci*, 17: 307-320.
- Piringer O-G, Baner AL (eds) (2000) *Plastic Packaging Materials for Food*. Wiley-VCH, Weinheim.
- Rogers CE (1985) Permeation of gases and vapours in polymers. In: Comyn J (ed) *Polymer permeability*. Elsevier Applied Science, London.
- Van Krevelen D (1990) *Properties of polymers*. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, pp. 544-545.
- Yeom C, Lee S, Song H, Lee J (2002) Vapor permeations of a series of VOCs/N₂ mixtures through PDMS membrane. *Journal of Membrane Science*, 198: 129-143.
- Ziegel KD, Frensdorff HK, Blair DE (1969) Measurement of hydrogen isotope transport in Poly(vinyl fluoride) films by the permeation-rate method. *J Poly Science*, 7: 809-819.

Parte II
SISTEMATICA DEI MATERIALI E DEGLI OGGETTI
PER IL PACKAGING ALIMENTARE

Capitolo 5

Vetro e imballaggio in vetro

Tra tutti i materiali di imballaggio il vetro è certamente il più antico. Si ritiene che il suo impiego risalga ad almeno 3000-3500 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.; nel 200 d.C. si incominciò a soffiare il vetro per produrre corpi cavi per gli impieghi più svariati.

Nel settore dell'imballaggio alimentare gli impieghi del vetro sono legati prevalentemente alla produzione di bottiglie, flaconi, vasi, bicchieri eccetera, ossia di contenitori cosiddetti cavi (figura 5.1).

Sebbene i polimeri plastici di sintesi, come il polietilentereftalato (PET) e il polietilene (PE), abbiano assorbito una larga fetta di mercato destinata al vetro, questo materiale trova ancora un interessante spazio grazie a caratteristiche quali la resistenza termica e l'inerzia sensoriale, che lo rendono adatto al contenimento di bevande alcoliche, di produzioni alimentari come le conserve o di prodotti di qualità come l'olio extravergine di oliva. La tabella 5.1 riporta alcuni dati caratteristici del settore industriale del vetro cavo degli ultimi anni.

5.1 Struttura chimica del vetro

Il vetro è un solido inorganico, non metallico – definito anche solido amorfo – prodotto per fusione e raffreddato senza cristallizzazione. In altre parole, l'elevata viscosità del materiale fuso e la rapidità con la quale viene eseguito il raffreddamento impediscono agli atomi di disporsi in geometrie ordinate che caratterizzano lo stato cristallino.

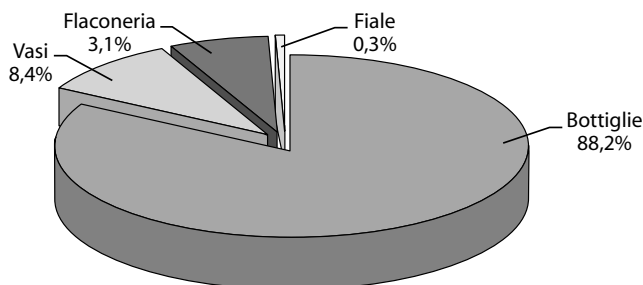


Figura 5.1 Distribuzione percentuale relativa agli utilizzi del vetro cavo. (Su dati dell'Istituto Italiano Imballaggio, 2008)

Tabella 5.1 Dati italiani relativi al vetro cavo nel settore imballaggio*

	2004	2005	2006	2007
Fatturato (mln euro)	949	970	1.010	1.080
Produzione (10 ³ tonnellate)	3.602	3.561	3.568	3.641
Esportazione (10 ³ tonnellate)	476	411	419	453
Importazione (10 ³ tonnellate)	378	362	367	381
Consumo nazionale (10 ³ tonnellate)	3.504	3.512	3.516	3.569
Aziende	27	27	27	27
Dipendenti	10.000	10.000	10.000	10.000

*Su dati dell'Istituto Italiano Imballaggio, 2008

Il costituente fondamentale del vetro è la silice (SiO₂) amorfa; la sua struttura è rappresentabile come una successione aperiodica e disordinata di unità tetraedriche, che hanno un atomo di silicio al centro e 4 atomi di ossigeno ai vertici (figura 5.2).

La silice è presente in proporzioni diverse a seconda dei tipi di vetro, tipicamente attorno al 70-74% nei vetri per contenitori di produzione industriale. Per alcune produzioni particolari, o per impartire al vetro particolari caratteristiche, insieme alla silice possono essere utilizzate altre sostanze con *funzione vetrificante*; tra queste l'anidride borica, che può essere introdotta come borace anidro, Na₂B₄O₇, penta e decaidrato, o acido borico H₃BO₃. Il vetro ottenuto con una combinazione di silice e di anidride borica presenta una parziale sostituzione del silicio con atomi di boro, conferendo al prodotto finale maggiore resistenza agli sbalzi termici. La presenza di piccole quantità di anidride borica nei vetri sodio-calcici (0,6-1,5%) impartisce brillantezza, migliora la resistenza chimica e riduce il coefficiente di dilatazione; inoltre facilita la fusione e l'affinaggio. Ai vetrificanti sono generalmente aggiunti diversi ingredienti con funzionalità specifiche (tabella 5.2).

Fondenti. Si tratta di sostanze come il carbonato di sodio (Na₂CO₃) e il carbonato di potassio (K₂CO₃), che intorno a 800 °C si decompongono in anidride carbonica e ossido di sodio e di potassio, rispettivamente. Allo stato solido questi ultimi hanno la capacità di reagire con la silice, trasformando il quarzo in silicati di sodio, che fondono a temperatura più bassa. Infatti, in seguito all'introduzione di tali ossidi nella struttura tetraedrica i ponti Si-O-Si ven-

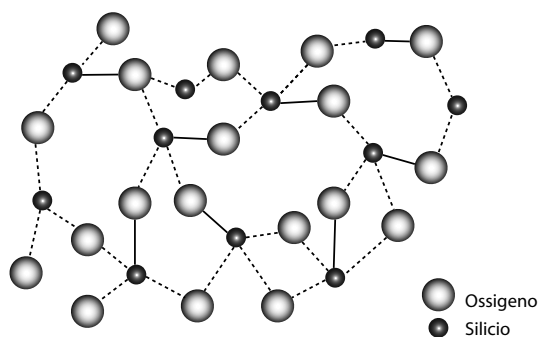
**Figura 5.2** Struttura della silice vetrosa amorfa (vetro).

Tabella 5.2 Ingredienti utilizzati nella produzione del vetro e loro funzione

Ingrediente	Funzione
Silice (sabbia silicea)	Vetrificante
Anidride borica	Vetrificante
Rottame di vetro	Vetrificante; fondente
Carbonato di sodio (soda)	Fondente
Carbonato di potassio	Fondente
Carbonato di calcio (dolomite)	Stabilizzante
Carbonato di magnesio (dolomite)	Stabilizzante
Carbonato di bario	Stabilizzante
Solfato di sodio	Affinante
Ossidi metallici	Decolorante
Ossidi metallici	Colorante

gono spezzati (figura 5.3): gli atomi di ossigeno si legano covalentemente a un solo atomo di silicio, provocando l'interruzione della continuità del reticolo, mentre i cationi non entrano nel reticolo della silice. In questo modo la viscosità del vetro diminuisce e, di conseguenza, si abbassa la temperatura di fusione. La quantità di fondenti utilizzata per la produzione di contenitori è generalmente compresa tra il 13 e il 16%.

Stabilizzanti. Il vetro che si otterrebbe dall'impiego di silice e di ossidi fondenti avrebbe il grande svantaggio di essere solubile in acqua. Per ovviare a tale inconveniente vengono utilizzate sostanze stabilizzanti (CaO, MgO, BaO), che contribuiscono a rendere la struttura del vetro meno alterabile e molto resistente all'attacco dei liquidi (tranne che a quello dell'acido fluoridrico). Il carbonato di calcio, per esempio, viene utilizzato per introdurre nel vetro l'ossido di calcio (CaO), un composto che contribuisce a rendere i vetri più stabili – sia chimicamente sia meccanicamente – e influisce sulla viscosità del fuso accorciando l'intervallo di lavorazione. Un altro stabilizzante largamente utilizzato, per la resistenza chimica che conferisce ai contenitori, è l'allumina (Al₂O₃); nei contenitori in vetro sodico-calcico desti-

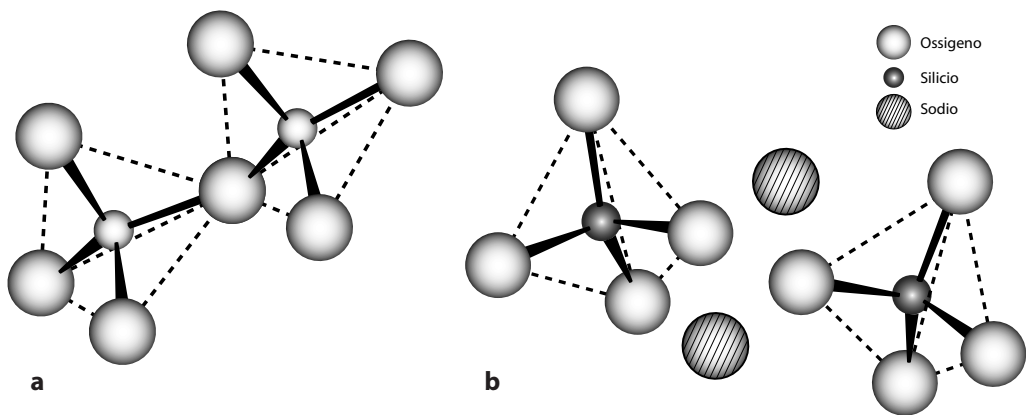


Figura 5.3 Reticolo della silice (a); reticolo della silice dopo aggiunta di ossido di sodio (b).

nati all'uso alimentare viene impiegata in concentrazione compresa tra l'1 e il 3% in peso. La presenza di piccole concentrazioni di allumina diminuisce la tendenza alla devetrificazione, ma influenza fortemente la viscosità. Questo stabilizzante, insieme al boro, riduce la fragilità del vetro e migliora la resistenza allo sbalzo termico, diminuendo notevolmente il coefficiente di dilatazione. Un tipico vetro che possiede tali caratteristiche è il vetro Pirex: tra i suoi componenti si trovano anidride borica (13%), ossido di sodio (4%) e ossido di alluminio (2%). Tale composizione lo rende idoneo a sopportare shock termici dovuti a rapidi cicli di riscaldamento e di raffreddamento. Complessivamente, gli stabilizzanti partecipano alla composizione dei vetri in quantità generalmente non superiore al 12-13% in peso.

Affinanti. Agli ingredienti sopra citati si aggiungono sostanze dette "affinanti" che facilitano l'espulsione dal fuso delle bolle gassose generate dalla decomposizione della miscela e migliorano l'omogeneità del vetro. Attualmente si utilizzano composti come il solfato sodico, mentre gli ossidi di arsenico (As_2O_5) e di antimonio (Sb_2O_3) associati a nitrati, molto utilizzati nel passato, sono stati gradualmente abbandonati. Gli affinanti si decompongono ad alta temperatura (oltre 1200 °C) e diminuiscono la solubilità dei gas disciolti nel fuso, favorendo l'aggregazione di bolle (che riuniscono quelle di CO_2 formatasi dalla decomposizione di carbonati) e, quindi, la loro liberazione in superficie.

Coloranti. L'introduzione di particolari composti metallici, disciolti o dispersi nella massa allo stato colloidale, conferisce al vetro particolari colorazioni, grazie alla capacità di assorbimento selettivo da parte di tali sostanze della radiazione elettromagnetica nella regione del visibile. La colorazione del vetro si basa su due principi: uno chimico e l'altro fisico. La colorazione per via chimica consiste nell'aggiunta alla miscela vetrificante di ossidi diversi: FeO, per ottenere una tonalità verde-azzurra; Fe_2O_3 , per tonalità verde bottiglia; Cu_2O , per il rosso; CuO, per blu-verde; Cr_2O_3 , per verde-giallo; CoO, per blu scuro; $AuCl_3$, per rosso rubino. Nel caso della colorazione per via fisica, alla massa vetrificante vengono aggiunte particelle ultramicroscopiche di rame, oro, solfuro, cadmio e zolfo, che rimangono disperse nel vetro e conferiscono colore nelle tonalità del giallo, dell'arancione e del rosso. Oltre ai coloranti veri e propri, alla massa vetrificante possono essere aggiunti opacizzanti – ossia

Tabella 5.3 Principali tipologie di vetro e loro composizione chimica (%)*

Vetro	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	B_2O_3	Al_2O_3	Altri	Proprietà
Silicico	99,5							Difficile da lavorare; ottima resistenza agli shock termici
96% silice	96,3	<0,2	<0,2		2,9	0,4		
Sodico-calcico	71-73	12-14		10-12		0,5-1,5	MgO (1-4)	Facile da lavorare
Borosilicato	80,5	3,8	0,4	12,9	2,2			Bassa espansione e buona resistenza agli shock termici
Allumino-borosilicato	74,7	6,4	0,5	0,9	9,6	5,6	B_2O 2,2	Durabilità chimica
Alluminosilicato	57	1		5,5	4	20,5	MgO (12)	
Vetro-ceramica	40-70					10-35	MgO (10-30) TiO_2 (7-15)	

*Modificata da Licciulli, 2009

sostanze formate da fosfati o fluoruri di sodio o calcio, da talco, da ossido di stagno o da solfuri di cadmio – che persistono nella massa vetrosa sotto forma cristallina diminuendone la trasparenza, in quanto la riflessione della luce avviene all'interno del vetro stesso, a causa del diverso indice di rifrazione delle sostanze opacizzanti cristallizzate (vetro opalino).

Rottame di vetro. Tra le materie prime impiegate per la produzione di vetro deve essere annoverato anche il rottame di vetro, che funge sia da vetrificante sia da fondente. L'aggiunta di rottame di vetro, infatti, facilita la fusione della massa. Si stima che una tonnellata di rottame di vetro sostituisca 1,2 tonnellate di miscela vetrificabile e consenta un risparmio energetico equivalente a 100 kg di olio combustibile. Nella produzione di vetro cavo colorato è possibile reimpiegare fino all'80% in peso di rottame; nella produzione di vetro giallo/marrone o mezzo bianco la percentuale può variare dal 20 al 50%; nella fabbricazione del vetro bianco, invece, la percentuale del rottame non può essere superiore al 10%.

La tabella 5.3 riporta la composizione chimica (%) delle principali tipologie di vetro.

5.2 Produzione del vetro

Le vetrerie rappresentano un caso pressoché unico di aziende che, nella stessa unità produttiva, producono sia il materiale sia il contenitore finito, spesso già etichettato e quindi pronto per l'utilizzo finale. Le tanto apprezzate doti di trasparenza e inerzia chimica del vetro derivano dall'organizzazione amorfa dei suoi costituenti, che viene raggiunta attraverso il processo di vetrificazione di materie prime tutte inorganiche e di natura cristallina, combinate in precise proporzioni a seconda della loro specifica funzione. Per far perdere ogni specificità individuale dei componenti presenti nella massa vetrificante e realizzare lo stato amorfo, le materie prime vengono riscaldate e fuse in un processo che richiede un notevole dispendio energetico.

Il vetro di tipo commerciale viene prodotto in forni di fusione (figura 5.4) che coprono una superficie variabile tra 30 e 100 m² quando il vetro è destinato alla produzione di corpi cavi (bottiglie, flaconi, coppette ecc.). Le fornaci sono realizzate con blocchi di materiale re-

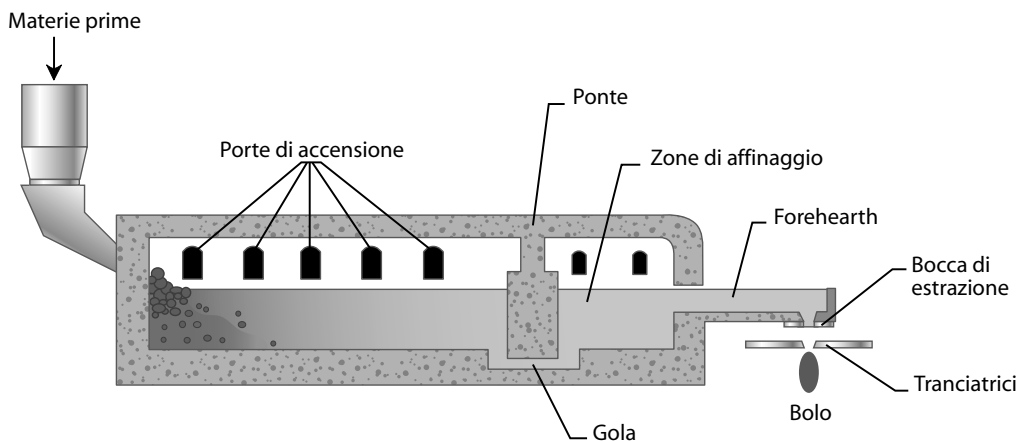


Figura 5.4 Procedimento di fabbricazione del vetro.

frattario, capace di resistere per molti anni alle altissime temperature richieste dalle varie fasi di produzione. La vasca contenente la massa fusa mantenuta in movimento continuo, che può avere una profondità anche di 2 m, può arrivare a una superficie di 65 m² per una produzione oraria tra 3 e 8 tonnellate di vetro. Il riscaldamento è ottenuto sia dalla combustione di metano (o, più raramente, di altri combustibili) sia dall'energia elettrica. La miscela dei costituenti il vetro viene caricata in modo continuo nel forno fusorio, dove viene riscaldata a 1450 °C, temperatura alla quale inizia la fusione con decomposizione dei carbonati e liberazione di una grande quantità di CO₂. Allo scopo di allontanare il gas, nella zona di affinaggio il vetro fuso viene ulteriormente riscaldato fino a 1550 °C.

L'affinaggio viene realizzato aggiungendo alla massa fusa piccole percentuali di agenti affinantanti. Conclusa questa fase, il vetro fuso è una massa avente in tutti i punti uguale composizione chimica e, conseguentemente, medesime proprietà fisiche. Subito dopo l'affinaggio la massa di vetro fusa passa attraverso un canale (che prende il nome di *forehearth*) rivestito anch'esso di materiale refrattario e riscaldato tramite fiamme o lampade a infrarosso, che consentono di mantenere a una temperatura adeguata il vetro, evitando una sua precoce solidificazione. Successivamente il vetro, portato a opportuna viscosità, viene "tagliato" in gocce di dimensione e peso proporzionale all'oggetto che si vuole realizzare. La goccia di vetro incandescente (1200 °C circa) giunge, per caduta verticale guidata, allo stampo della macchina formatrice.

5.3 Proprietà fisiche e chimiche del vetro

5.3.1 Proprietà meccaniche

Il vetro possiede una massa volumica di 2,2-2,7 g cm⁻³; si tratta di un materiale tipicamente fragile e privo di comportamento plastico. In altre parole, in seguito a una sollecitazione tensile risponde in modo elastico lineare fino a un certo valore di sforzo (detto sforzo di cedimento), oltre il quale si rompe in maniera irreversibile. Tale fenomeno è chiamato "frattura fragile" e si traduce in un'estesa propagazione della sollecitazione e della rottura. La suscettibilità del vetro a sforzi tensili è prevalentemente dovuta a difetti e discontinuità della superficie, che si manifestano, in particolare, durante le fasi di raffreddamento. Al contrario, il vetro resiste senza rompersi a notevoli carichi compressivi e la resistenza di un contenitore cilindrico di vetro è inversamente proporzionale al diametro e direttamente proporzionale allo spessore delle pareti (una bottiglia pesante sopporta anche 70 bar di pressione interna).

5.3.2 Proprietà termiche

Il vetro è il materiale con il coefficiente di dilatazione termica più basso (circa $9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ per un vetro sodico-calcico) ed è riciclabile indefinitamente per fusione e raffreddamento. L'aspetto fondamentale della sua resistenza termica (che è, tipicamente, inversamente proporzionale al suo spessore) è la capacità di sopportare sbalzi di temperatura. Quando un oggetto di vetro caldo viene raffreddato, sulla sua superficie esterna si manifestano sollecitazioni tensili compensate da equivalenti sollecitazioni compressive sulle porzioni interne più calde (figura 5.5a). Al contrario, in un oggetto di vetro freddo sottoposto a riscaldamento le sollecitazioni esterne sono compressive e quelle interne tensili (figura 5.5b). Queste sollecitazioni sono transitorie (tensionature) e si esauriscono una volta raggiunto l'equilibrio termico tra i vari punti. Poiché il vetro (come tutti i materiali) è più sensibile alle sollecitazioni

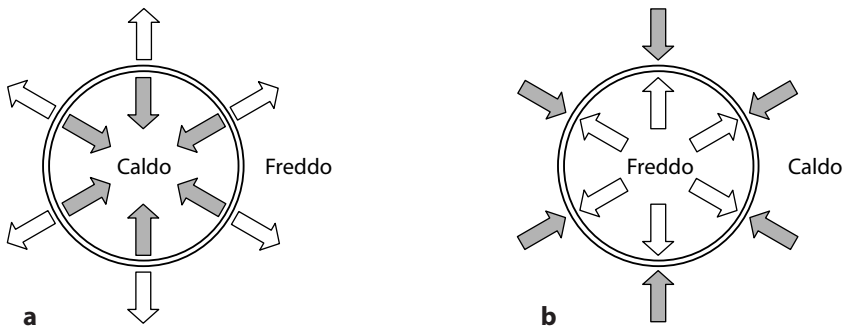


Figura 5.5 Sollecitazioni tensili e compressive su un oggetto di vetro raffreddato (a) e riscaldato (b).

tensili, il raffreddamento risulta più pericoloso per l'integrità dei contenitori, che vengono quindi testati per la capacità di sopportare bruschi raffreddamenti (*thermal shock resistance*) immergendoli in acqua fredda (21 °C) dopo uno stazionamento a 63 °C per 5 minuti.

5.3.3 Proprietà ottiche

La trasparenza del vetro è dovuta alla sua struttura amorfa e alla 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 dall'assorbimento nel campo del visibile di costituenti inorganici aggiunti ad arte o presenti come contaminanti delle materie prime (tabella 5.4).

La colorazione del vetro influenza lo spettro di trasmissione nella regione UV-visibile, come risulta dalla figura 5.6, nella quale sono riportati gli spettri relativi al vetro trasparente, blu, ambra e verde. Il vantaggio della colorazione, oltre che di carattere estetico, deve essere ricercato nella protezione offerta agli alimenti, poiché la presenza di coloranti consente l'assorbimento di radiazioni di lunghezze d'onda potenzialmente dannose per la qualità degli alimenti stessi.

Tabella 5.4 Agenti coloranti utilizzati nella produzione di vetro

Colorazione	Costituente
Incolore	CeO ₂ ; TiO ₂ ; Fe ₂ O ₃
Blu	Co ₃ O ₄ ; Cu ₂ O + CuO
Porpora	Mn ₂ O ₃ ; NiO
Verde	Cr ₂ O ₃ ; Fe ₂ O ₃ + Cr ₂ O ₃ + CuO; V ₂ O ₃
Marrone	MnO; MnO + Fe ₂ O ₃ ; TiO ₂ + Fe ₂ O ₃ ; MnO + CeO ₂
Ambra	Na ₂ S
Giallo	CdS; CeO ₂ + TiO ₂
Arancio	CdS + Se
Rosso	CdS + Se; Au; Cu; UO ₃ ; Sb ₂ S ₃
Nero	Co ₃ O ₄ (+ Mn, Ni, Fe, Cu, Cr ossidi)

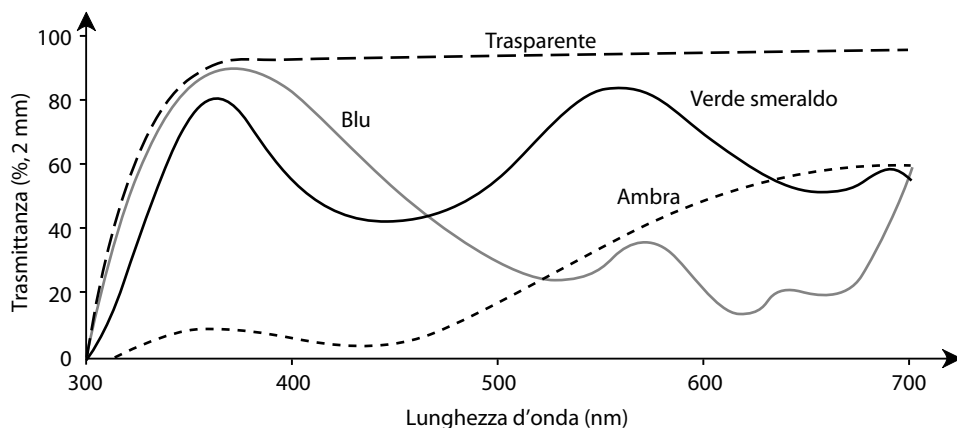


Figura 5.6 Spettro di trasmissione UV-visibile per vetri di diversa colorazione.

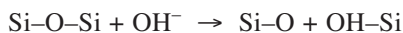
5.3.4 Reattività chimica

Pur avendo una notevolissima inerzia chimica (solo l'acido fluoridrico e soluzioni alcaline molto concentrate possono aggredire direttamente il reticolo di silice), anche il vetro interagisce con i prodotti con cui viene a contatto. Il sodio presente nel reticolo amorfo non è legato fortemente alla struttura e può essere rilasciato se il vetro è sottoposto al cosiddetto attacco acido, che corrisponde a uno scambio ionico tra idrogeno e ioni alcalini (Na, K):



La velocità di questo attacco, che comporta la rimozione degli alcali dagli strati superficiali del vetro, è influenzata dalle caratteristiche di diffusione degli ioni alcalini.

Molto più pericoloso è l'attacco alcalino, poiché può comportare la distruzione del reticolo, e quindi il rilascio di silicati, ed è inoltre accelerato dalla temperatura. L'esposizione a soluzioni basiche fortemente concentrate produce la dissoluzione del vetro a causa della rottura dei legami a ponte Si–O–Si. Lo ione OH^- , infatti, interagisce proprio con i reticoli di silice:



L'idrossido di sodio (NaOH) al 5% provoca una dissoluzione di $7,5\text{-}30 \mu\text{m h}^{-1}$; la velocità di dissoluzione raddoppia ogni 10°C o per ogni punto di pH. L'esposizione a soluzioni basiche debolmente concentrate può innescare fenomeni di dissoluzione più o meno spinti a seconda della specie chimica coinvolta.

La normativa italiana (DM del 21.3.1973 n. 34) autorizza per il contatto con gli alimenti tre categorie di vetro, per ciascuna delle quali sono previste diverse forme di controllo della migrazione globale e, in un caso, anche di quella specifica per il piombo (tabella 5.5).

Per i vetri comunemente utilizzati come imballaggi alimentari (tipo A e B) è previsto solo l'utilizzo del simulante di tipo A (acqua distillata). A elevate temperature, infatti, il contatto con acqua è particolarmente severo, in quanto il vetro subisce in acqua distillata un attacco

Tabella 5.5 Categorie di vetro autorizzate per il contatto con gli alimenti

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 (limite: 50 ppm)
Vetro B	Vetro sodico-calcico anche opacizzato	Per contenitori e vasellame da utilizzare a temperature inferiori a 80 °C	MG: in acqua distillata a 80 °C per 2 ore (limite: 50 ppm)
Vetro C	Vetro al piombo	Per vasellame e bicchieri, destinati a contatto breve e ripetuto	MG: sul terzo attacco in acqua distillata a 40 °C per 24 ore (limite: 50 ppm) MS: sul terzo attacco con acido acetico al 3% a 40 °C per 24 h (limite: 0,3 ppm di Pb)

acido (porta in soluzione ciò che si può devetrificare facilmente: scambio di protoni con ioni alcalino terrosi che comportano una modesta alcalinizzazione dell'acqua), seguito da un attacco basico; quest'ultimo è più pericoloso per l'integrità strutturale del vetro, in quanto, come detto, a pH elevati è maggiore la possibilità che il silicato si sciogla. Se si usasse acido acetico anziché acqua distillata si verificherebbe solamente un attacco acido (salificazione con il sodio e mancato sviluppo di attacco basico).

5.4 Tecnologie di produzione dei contenitori di vetro

Bottiglie, flaconi, barattoli e vasi di vetro si producono, fondamentalmente, attraverso due tecniche non molto dissimili definite "presso-soffio" e "soffio-soffio". Una terza tecnica (vetro pressato) è utilizzata per la produzione di bicchieri e oggetti per i quali non è necessaria una particolare attenzione nella finitura dell'imboccatura. Nelle due tecniche principali si fa uso di due stampi diversi. Nel primo si forma l'imboccatura e un abbozzo della cavità, mentre nel secondo viene acquisita la forma finale; la differenza risiede nelle modalità di formazione nel primo stampo.

5.4.1 Tecnica presso-soffio

Ogni sezione delle macchine impiegate per la tecnica presso-soffio è costituita da uno stampo formatore e da uno finitore disposti in linea. Il primo riceve la goccia di vetro fuso in posizione capovolta ed è sormontato da un anello guida. Un pistone penetra nella goccia di vetro fuso (1000-1200 °C) costringendola nello stampo formatore e producendo una preforma (parison) la cui imboccatura è già quella definitiva del contenitore finale (figura 5.7). Il parison viene rimosso dallo stampo e ruotato nella posizione corretta per essere inserito nello stampo finitore, la cui temperatura viene mantenuta intorno ai 400-500 °C, per favorirne la lavorazione. Il parison viene sorretto all'interno dello stampo finitore tramite un anello guida. Un getto di aria compressa (200 bar) spinge il vetro ad aderire alle pareti dello stampo finitore; il contenitore così ottenuto viene inviato alle operazioni successive.

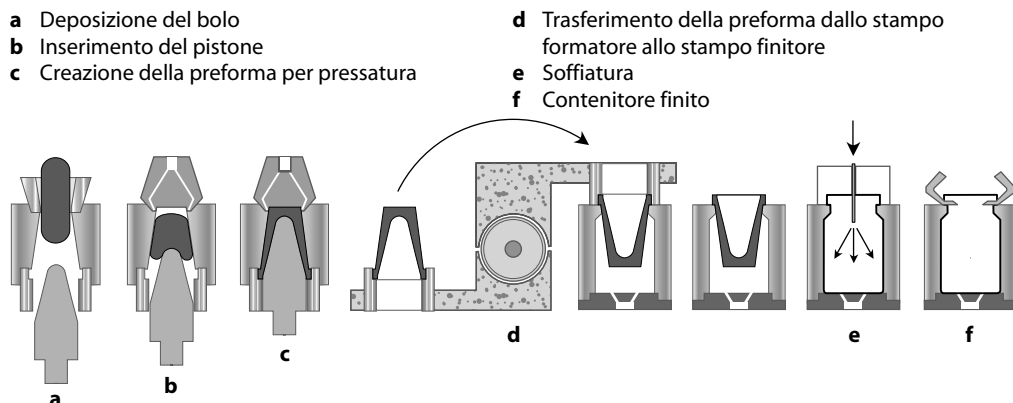


Figura 5.7 Tecnica presso-soffio per la produzione di contenitori a imboccatura larga.

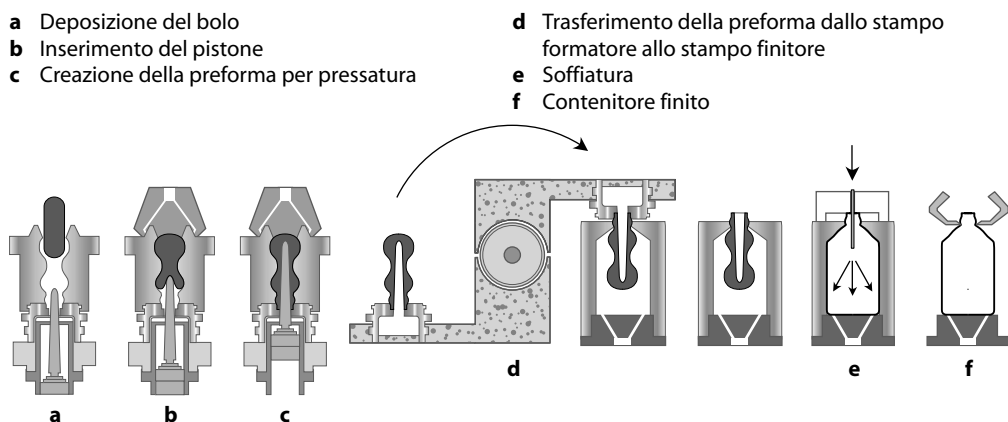


Figura 5.8 Tecnica presso-soffio per la produzione di contenitori a imboccatura stretta.

Classicamente impiegata per contenitori con imboccatura larga (in genere maggiore di 35 mm), la tecnica di “presso-soffio” è utilizzata anche per bottiglie – in una variante (*narrow neck press and blow*) che fa uso di pistoni più stretti e lunghi (figura 5.8) – e consente una più soddisfacente distribuzione delle temperature in fase di raffreddamento e una maggiore precisione nel controllo degli spessori (e quindi minori tensioni interne); può tuttavia produrre abrasioni superficiali e inclusioni di particelle estranee.

5.4.2 Tecnica soffio-soffio

Anche in questo caso, ogni sezione delle macchine che lavorano secondo la tecnica soffio-soffio è costituita da uno stampo formatore e da uno finitore disposti in linea. Il primo riceve la goccia di vetro fuso in posizione capovolta ed è sormontato da un anello guida. L'azione di un soffio d'aria compressa determina la formazione dell'abbozzo di corpo cavo (pari-

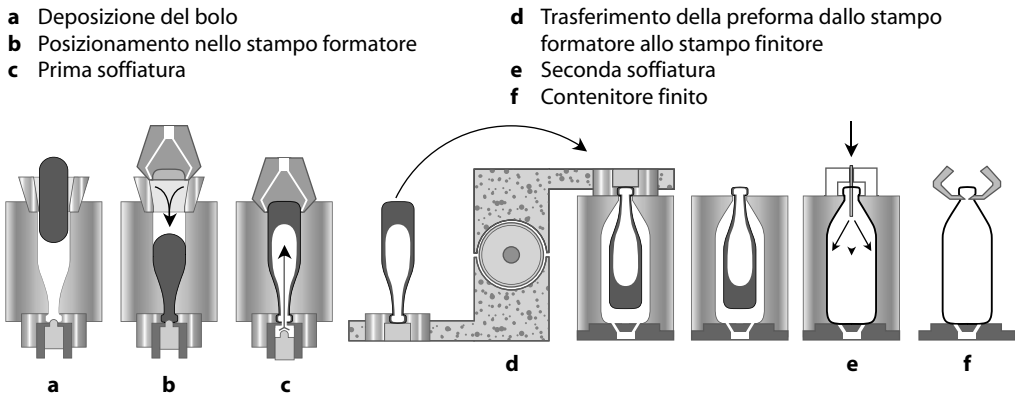


Figura 5.9 Tecnica soffio-soffio per la produzione di contenitori di vetro.

son) e modella l'imboccatura (figura 5.9). La tecnica "soffio-soffio" è generalmente impiegata per produrre bottiglie, quindi contenitori a imboccatura stretta. Per definizione, la bottiglia è infatti un corpo cavo, generalmente cilindrico, raccordato mediante un collo a un'apertura il cui diametro è inferiore a quello del corpo. La forma definitiva si raggiunge nel secondo stampo per azione di un soffio d'aria compressa a circa 200 bar. Le macchine di formatura sono, in genere, dotate di più sezioni: lavorando più gocce di vetro contemporaneamente raggiungono cadenze anche di 500 pezzi al minuto. La temperatura del vetro nel secondo stampo è di circa 450-500 °C e si ha dunque una rapidissima variazione dai 1000-1200 °C della goccia nel primo stampo. Il vetro non ha un'elevata conducibilità termica e, come è già stato sottolineato, la differenza di temperatura tra punti adiacenti genera forti sollecitazioni tensili sull'oggetto di vetro. Questa situazione si presenta quindi in modo molto critico all'uscita del contenitore di vetro dal secondo stampo e per annullare le tensioni presenti si ricorre all'operazione di ricottura.

5.4.3 Ricottura (annealing)

L'operazione di ricottura o annealing consiste nel passaggio dei contenitori in un tunnel – che può essere lungo qualche decina di metri – nel quale vengono riscaldati a 540-550 °C (poco sotto la temperatura di rammollimento) e successivamente raffreddati molto lentamente per rimuovere le tensioni indotte da una velocità di raffreddamento non uniforme nelle fasi precedenti (figura 5.10).

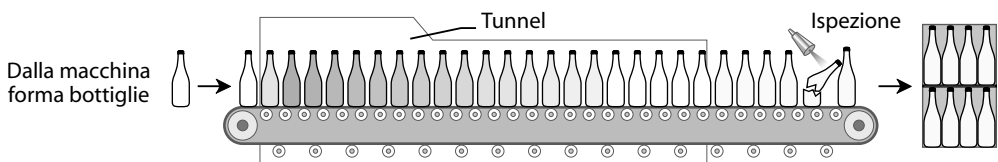


Figura 5.10 Fasi di ricottura e ispezione dei contenitori in vetro.

5.4.4 Controllo di qualità

All'uscita dalla cosiddetta zona fredda (40-60 °C) tutti i contenitori vengono sottoposti a un rigoroso controllo di qualità per verificare la presenza di difetti (inclusioni, crepe, rotture), la regolarità della forma e dell'imbocatura. Le imperfezioni sono punti di amplificazione degli sforzi applicati: se uno sforzo è applicato in corrispondenza di un'imperfezione si può anche arrivare alla rottura. Altri controlli (per esempio di resistenza alla pressione interna, di capacità, di resistenza allo sbalzo termico) vengono invece condotti a campione. I contenitori considerati non idonei vengono espulsi automaticamente dalla linea di imballaggio e immediatamente riciclati nel medesimo processo produttivo. L'impiego delle più recenti tecnologie consente la gestione e il monitoraggio di tutto il ciclo produttivo per mezzo di apparecchiature computerizzate; inoltre strumenti altamente sofisticati e specializzati assicurano il controllo su base statistica, affinché il livello qualitativo del prodotto finito sia rispondente alle esigenze degli imbottiglieri, della distribuzione e del consumatore.

5.5 Tecniche di rafforzamento dei contenitori di vetro

Negli ultimi anni la tecnologia di produzione dei corpi cavi di vetro ha registrato importanti evoluzioni, finalizzate alla realizzazione di imballaggi più leggeri ma dotati di maggiore resistenza meccanica. I risultati conseguiti sono notevoli, se si pensa che in moltissime applicazioni il peso dei contenitori di vetro è stato dimezzato rispetto a quello di 30-40 anni fa.

Trattamenti di superficie

Questi trattamenti hanno lo scopo di aumentare la resistenza alle sollecitazioni del contenitore di vetro e di ridurre il coefficiente di attrito sulla superficie. *Hot-end*, o trattamento a caldo, è l'operazione che consiste nello spruzzare il contenitore – all'uscita dallo stampo e prima dell'ingresso nel forno di ricottura – con una soluzione di tetracloruro di stagno (SnCl_4), cloruro di dimetil stagno $[(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2]$ o tetracloruro di titanio (TiCl_4); i sali così depositati pirolizzano a circa 550 °C e fissano sulla superficie del vetro una sottile pellicola di ossido di metallo, che colmando le microabrasioni e le incrinature irrobustisce il contenitore. L'acido cloridrico che si forma viene aspirato e allontanato dall'impianto. La pellicola di ossidi metallici aumenta, però, notevolmente il coefficiente di attrito; questo viene successivamente ridotto con un trattamento a freddo, noto anche con il termine *cold-end*, che consiste nel lubrificare stabilmente – spruzzando una dispersione di cere, oleati, stearati, glicoli o altre sostanze – la superficie dei contenitori all'uscita della zona fredda. La buona riuscita di tale trattamento, e soprattutto delle operazioni di etichettatura, è garantita dal mantenimento di temperature adeguate, comprese tra 66 e 177 °C.

Rafforzamento termico – Tempra termica

Il procedimento di tempra termica ha lo scopo di ripartire le tensioni presenti nell'oggetto di vetro per incrementarne la resistenza meccanica; è di norma impiegato per vetro piano (parabrezza, lastre ecc.), in misura inferiore per bicchieri e articoli di vetro per la tavola e solo in via sperimentale per bottiglie. Consiste nel riscaldare l'oggetto a temperature poco inferiori a quella di rammollimento, quindi nel raffreddarlo molto rapidamente con aria o mediante evaporazione di un solvente. In tal modo le superfici esterne restano interessate dalle sollecitazioni compressive compensate dalle sollecitazioni tensili interne (figura 5.11). Le

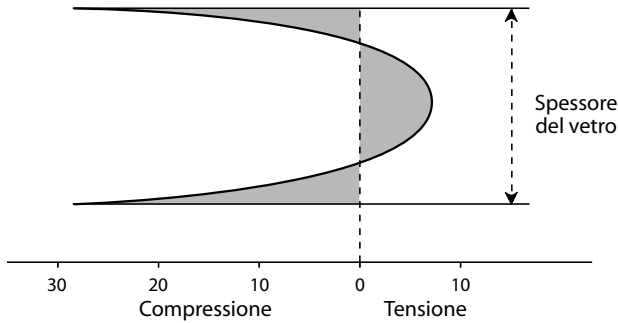


Figura 5.11 Sollecitazioni compressive e tensili del vetro in seguito a tempra termica.

compressioni superficiali possono essere dell'ordine di $100-1500 \text{ kg cm}^{-2}$ e rendono il materiale più robusto. Nel caso in cui tale trattamento venga applicato a contenitori e non a vetro piano è indispensabile che lo spessore sia notevole (circa 3 mm) e l'imboccatura sufficientemente larga per permettere un'uguale velocità di raffreddamento sulle due facce.

Rafforzamento chimico - Tempra chimica

Si tratta di un processo in fase sperimentale sviluppato in Giappone. Immergendo il contenitore in un bagno di sali di potassio fusi, o spruzzandolo con tali soluzioni quando è ancora caldo, è possibile realizzare in superficie uno scambio ionico tra il sodio presente nella struttura del vetro e il potassio della soluzione. Gli atomi di potassio hanno un raggio atomico molto più grande ($1,38 \text{ \AA}$) di quello del sodio ($0,97 \text{ \AA}$) e, forzandosi all'interno degli strati superficiali del vetro (generalmente i primi $10 \text{ }\mu\text{m}$ di spessore), determinano uno stress compressivo che rende il contenitore più resistente alle sollecitazioni meccaniche e agli shock termici (figura 5.12). Affinché sia efficace, il trattamento deve essere applicato su spessori consistenti di materiale.

In tutti e due i casi (tempra termica e tempra chimica) lo scopo è ottenere sulla superficie una sollecitazione di tipo compressivo, che – in equilibrio con le tensioni di natura tensile che si originano nella porzione più interna dell'oggetto di vetro (al cuore) – determini una

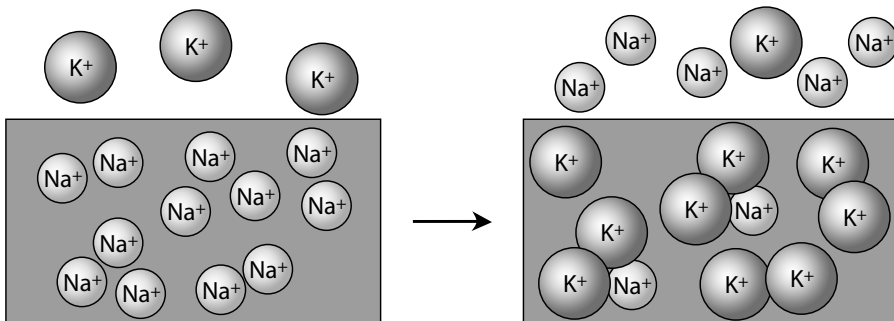


Figura 5.12 Tempra chimica: meccanismo di scambio ionico tra gli ioni sodio e potassio.

Tabella 5.6 Stress compressivo esercitato in seguito a rafforzamento chimico di diversa natura

Sali utilizzati	Stress compressivo (kg cm^{-2})	Spessore dello strato (μm)
KNO_3	695	10
K_3PO_4	2.420	16
KCl	815	8
KCl : KNO_3 (1:1)	1.540	12
KCl : KNO_3 (3:1)	1.340	12
KCl : KNO_3 (5:1)	1.390	12
K_2SO_4 : KNO_3 (1:1)	1.150	10
K_2SO_4 : KNO_3 (3:1)	1.210	10

maggiore resistenza alle sollecitazioni meccaniche. Nel caso del rafforzamento termico lo spessore superficiale interessato da queste sollecitazioni compressive è maggiore, ma le forze hanno minore intensità rispetto a quelle della tempra chimica.

Il rafforzamento chimico, certamente più diffuso di quello termico per gli imballaggi di vetro, ha anche un effetto significativo sulla resistenza dei contenitori agli sbalzi termici, come risulta dalla tabella 5.6.

Altri metodi

Meno noti e importanti per il settore dell'imballaggio alimentare sono altri trattamenti di rafforzamento. Si ricordano: la pulitura acida (*acid polishing*) con acido fluoridrico, finalizzata alla rimozione delle abrasioni; l'intervento sulla composizione del vetro (alcuni vetri hanno proprietà meccaniche superiori); la cristallizzazione della superficie (alcune composizioni vetrose risultano più dure se cristallizzate); la smaltatura (*glazing*), che consiste nel depositare sulla superficie un vetro con un coefficiente di espansione termica inferiore per determinare uno strato compressivo.

Pre-etichettatura

Con questa tecnica si realizza – a fini protettivi e di contenimento di eventuali frammenti – la copertura di una grande area del contenitore con un'etichetta di materia plastica (PVC, PP o PET o PS espanso). In tutti i casi si tratta di tubolari termoretraibili, che una volta applicati sul corpo della bottiglia vengono fatti termoretrarre e aderire al vetro; la protezione conferisce buona resistenza agli urti, un'efficace azione di contenimento di eventuali rotture e riduce notevolmente il rumore sulle linee di convogliamento e riempimento.

5.6 Ceramiche e altre terrecotte

Convenzionalmente, il termine *ceramica* indica un'ampia categoria di materiali ottenuti per cottura di specifiche argille, quali laterizi, maioliche, gres, terraglie, porcellane e faenze; si tratta, in ogni caso, di materiali ceramici, cioè materiali inorganici non metallici. La presenza di questi materiali tra gli oggetti destinati al condizionamento alimentare è realmente marginale e limitata a contenitori per liquidi e con caratteristiche di decoro o stoviglie.

Il ciclo di produzione di ceramiche tradizionali si basa sulla preparazione di un impasto omogeneo che contiene ingredienti con diversa funzionalità (plastificanti, “smagranti”, fondenti, coloranti ecc.).

I plastificanti, in particolare, hanno l'importante funzione di conferire all'impasto la capacità di deformarsi sotto l'effetto di una pressione esterna e di consentire il mantenimento della forma ottenuta dopo la rimozione del carico. Le argille (ossia silicati idrati di alluminio) sono le materie plastificanti per eccellenza. La plasticità dell'impasto viene acquisita dopo l'aggiunta di acqua e persa dopo l'essiccazione, essendo irreversibile in seguito al riscaldamento a 600-700 °C. Gli smagranti hanno la funzione di formare lo scheletro portante del prodotto. Normalmente si utilizzano sabbie silicee (ricche di quarzo) o argilla macinata e cotta oltre i 700 °C. Tra i fondenti, invece, si trovano generalmente materiali quali il carbonato di calcio (CaCO_3 , calcare), i feldspati (silico-alluminati potassici o sodici), i fosfati e alcuni ossidi di ferro.

Le materie prime vengono macinate a secco o a umido per ottenere la granulometria desiderata, quindi miscelate e, infine, omogeneizzate e addizionate di acqua. La forma finale del contenitore è data dalla formatura, operazione che può essere condotta in diversi modi (pressatura, estrusione e colaggio), a seconda del prodotto che si desidera ottenere. Per stoviglie e vasellame in genere si adotta generalmente la tecnica del colaggio, che consiste nel depositare la massa in lavorazione in opportuni stampi.

A tale fase fanno seguito l'essiccamento e la cottura, che consentono modifiche strutturali del materiale. In particolare, durante l'essiccamento, viene eliminata l'acqua di impasto, producendo una sensibile contrazione del volume, un aumento delle forze attrattive tra le particelle del materiale e della resistenza meccanica. Durante la cottura, grazie alla presenza delle sostanze fondenti, si forma una fase liquida che, in seguito al raffreddamento consente la formazione di una struttura ceramica compatta nella quale vengono a ridursi le porosità esistenti tra i costituenti del materiale stesso. La temperatura di cottura dipende dalle materie prime e dal tipo di prodotto ceramico: se la struttura è porosa (per esempio, faenze e terrecotte) le temperature sono più contenute e si aggirano intorno a 900-1000 °C; se la struttura è compatta (gres e porcellane) le temperature sono più elevate (1250-1450 °C circa).

Le terrecotte trovano largo impiego nei Paesi orientali per consentire la maturazione di cibi tradizionali fermentati. La naturale porosità di tali materiali, che può essere controllata e modulata grazie a opportuni rivestimenti smaltati, offre infatti uniche ed elevate proprietà di permeabilità a gas e umidità. Valori di selettività ai gas (PCO_2/PO_2) prossimi a 1 offrono inoltre prospettive interessanti anche per la conservazione di prodotti alimentari freschi.

Nella fabbricazione di ceramiche decorate vengono talvolta usati per la smaltatura o la vetrificazione prodotti contenenti piombo, mentre per la colorazione si utilizzano pigmenti, in particolare il giallo e il rosso contenenti cadmio. Per ceramiche cotte a temperature troppo basse esiste il rischio di cessioni minerali; in questi casi, infatti, la smaltatura non è sufficiente per immobilizzare elementi come il piombo e cadmio eventualmente presenti.

La cessione agli alimenti di questi metalli potrebbe essere, in particolari circostanze, causa di intossicazioni o comunque di problematiche di ordine sanitario; questo è uno dei principali motivi per cui tali materiali sono stati regolati in Italia fin dal 1962, per il rischio di contaminazione da piombo da parte degli smalti e delle vernici di rivestimento degli oggetti di ceramica e porcellana. Il DM 1 febbraio 2007, di recepimento della Direttiva 2005/31/CE, è relativo alla dichiarazione di conformità e ai criteri di efficienza dei metodi di analisi per gli oggetti di ceramica destinati a entrare in contatto con i prodotti alimentari. Tale decreto stabilisce, inoltre, l'obbligo per il fabbricante o il venditore di una dichiarazione scritta, in conformità all'art. 16 del Regolamento CE 1935/2004. Tale dichiarazione dovrà accompa-

gnare gli oggetti di ceramica non ancora venduti nelle varie fasi della commercializzazione, inclusa la vendita al dettaglio. Su richiesta dell'autorità competente, inoltre, il fabbricante o l'importatore dovrà fornire adeguata documentazione comprovante la conformità degli oggetti di ceramica ai limiti di cessione di piombo e cadmio; la documentazione dovrà contenere i risultati delle analisi effettuate, le condizioni di prova, nonché l'indicazione del laboratorio che ha effettuato le analisi.

Gli esercizi di autovalutazione di questo capitolo si trovano a pagina 505

Bibliografia

- Associazione Nazionale degli Industriali del Vetro (www.assovetro.it).
- Direttiva 2005/31/CE della Commissione del 29 aprile 2005 che modifica la direttiva 84/500/CEE del Consiglio per quanto riguarda una dichiarazione di conformità e i criteri di efficienza dei metodi di analisi per gli oggetti di ceramica destinati ad entrare in contatto con i prodotti alimentari. GU L/141 del 22.7.2005.
- DM 1 febbraio 2007, Ministero della Salute. Recepimento della direttiva n. 2005/31/CE della Commissione del 29 aprile 2005, che modifica la direttiva n. 84/500/CEE del Consiglio, per quanto riguarda una dichiarazione di conformità e i criteri di efficienza dei metodi di analisi per gli oggetti di ceramica, destinati ad entrare in contatto con i prodotti alimentari. GU n. 66 del 20.3.2007.
- Gecan JS, Cichowicz SM, Brickey PM (1990) Analytical techniques for glass contamination of food: a guide for administrators and analysts. *J Food Protect*, 53(10): 895-899.
- Huff NT (1986) Glass container manufacturing. In: Bakker M (ed) *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*. John Wiley & Sons, New York.
- Iascone B, Iascone P (2008) *Imballaggio in cifre. Consuntivo generale 2007 dell'Industria italiana dell'Imballaggio*. Istituto Italiano Imballaggio, Milano.
- Lee DS, Yam KL, Piergiorgio L (2008) *Food Packaging Science and Technology*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 177-196.
- Licciulli A (2005) *Il vetro: storia e scienza*. Corso di scienza e ingegneria dei materiali (http://www.antonio.licciulli.unile.it/didattica_2005/vetro.pdf).
- Licciulli A (2005) *Il vetro: produzione e lavorazione*. Corso di scienza e ingegneria dei materiali (<http://www.antonio.licciulli.unile.it/download.htm>
- Mark HF, Bikales N, Overberger CG et al. (eds) (1985) *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* (2nd ed). John Wiley & Sons, New York, pp. 472-475.
- Regolamento CE 1935/2004 del Parlamento europeo e del Consiglio del 27 ottobre 2004 riguardante i materiali e gli oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari e che abroga le direttive 80/590/CEE e 89/109/CEE. GU L/338 del 13.11.2004.
- Seo GH, Chung SK, An DS, Lee DS (2005) Permeabilities of Korean earthenware containers and their potential for packaging fresh produce. *Food Sci Biotechnol*, 14(1): 82-88.
- Soroka W (2003) *Packaging Technology. Fondamenti di Tecnologia dell'Imballaggio*. Istituto Italiano Imballaggio, Milano, pp. 205-220.

Capitolo 6

Metalli e imballaggio metallico

I metalli impiegati per produrre imballaggi e materiali destinati al contatto con alimenti e bevande non sono quasi mai utilizzati in forma pura, ma sotto forma di leghe, selezionate per le loro specifiche proprietà. Cinque fondamentali caratteristiche, comuni a qualsiasi metallo, rendono i materiali metallici particolarmente idonei alla realizzazione di contenitori per alimenti e bevande. 1) La compatta struttura molecolare, molto più densa di qualunque materiale di natura organica, rende impossibile qualsiasi fenomeno di diffusione di luce, gas o vapori, anche attraverso spessori sottilissimi. 2) La malleabilità, conseguenza del particolare legame metallico che unisce gli atomi costituenti, rende possibile conferire, con forze relativamente modeste, qualsiasi forma agli oggetti metallici. 3) La tenacità della struttura rende gli imballaggi metallici molto robusti, garantendo protezione meccanica al contenuto. 4) L'elevata conducibilità termica (sempre in virtù del legame interatomico che li caratterizza) consente di realizzare efficacemente qualsiasi processo di pastorizzazione e sterilizzazione per garantire standard di sicurezza e lunga conservazione. 5) La possibilità di essere facilmente e selettivamente raccolti dopo l'uso per essere riciclati senza perdere le originali prestazioni.

Queste caratteristiche sono tutte pertinenti alle forme pure dei metalli e alle loro leghe, ma in natura, come è ben noto, i metalli di interesse pratico sono presenti come minerali metallici, costituiti dalle loro forme combinate con ossigeno, zolfo, silicio e altro. La loro estrazione e purificazione è quindi spesso un processo complesso e costoso, che insieme al loro peso limita più ampie applicazioni nel settore del packaging.

I materiali metallici di interesse quali FCM (*food contact materials*) sono, fondamentalmente, le leghe di alluminio, gli acciai inossidabili e gli acciai rivestiti; questi ultimi corrispondono a leghe ferrose ricoperte di ossidi di stagno o cromo, che rappresentano dunque altri due metalli di una certa importanza per il settore del packaging. Raramente anche il rame e la ghisa (lega ferrosa ad alto tenore di carbonio) vengono impiegati per la realizzazione di contenitori e oggetti, ma questi metalli minori non saranno qui trattati.

6.1 Alluminio

Gli impieghi dell'alluminio sono molteplici; i più importanti non sono legati alla produzione di imballaggi, quanto al settore edilizio e a quello dei trasporti. Solo il 10% circa dell'alluminio impiegato nel nostro Paese è destinato al settore del packaging, ma oltre il 90% di questa quota è utilizzato a contatto con gli alimenti (figura 6.1). L'alluminio è il più recente tra i materiali usati per il packaging, ma il suo consumo – per applicazioni di imballaggio sia

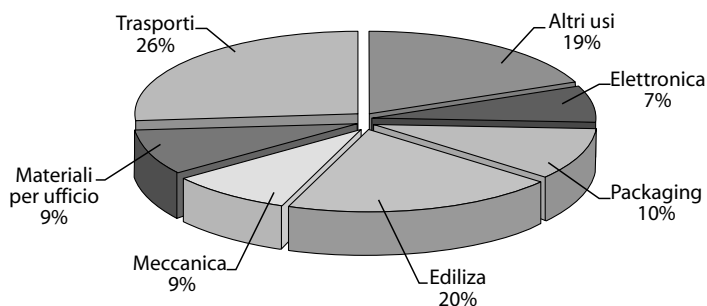


Figura 6.1 Impieghi industriali di alluminio. (Su dati dell'Istituto Italiano Imballaggio, 2004)

Tabella 6.1 Consumo di alluminio (tutti gli usi) pro capite per anno (2004)

Paese	Consumo (kg/pro capite)
Austria	35
USA	30
Italia	30
Svizzera	23
Francia	22
Grecia	15
Portogallo	8
Turchia	5
Europa occidentale (media di 25 Paesi)	21

Tabella 6.2 Dati italiani relativi all'alluminio nel settore imballaggio*

	2004	2005	2006	2007
Fatturato (Mln euro)	1.670	1.740	1.810	1.920
Produzione (10 ³ t)	163	168,9	173,7	171
Esportazione (10 ³ t)	75	78,3	81	79,5
Importazione (10 ³ t)	17	17,4	19,9	24,5
Consumo	105	108	112,6	116
Aziende	28	28	28	28
Dipendenti	2.000	2.000	2.000	2.000

* Su dati dell'Istituto Italiano Imballaggio, 2008

flessibile sia rigido e semirigido – si è accresciuto enormemente negli ultimi anni, soprattutto nei Paesi più ricchi e avanzati (tabella 6.1).

L'Italia ha forti consumi di questo metallo e una fiorente industria di trasformazione. Alcuni dati relativi al settore del packaging sono presentati nella tabella 6.2.

6.1.1 Produzione e caratteristiche delle leghe di alluminio

L'alluminio è, per abbondanza, il terzo elemento, dopo ossigeno e silicio, e il primo metallo della crosta terrestre (quasi il 9%), dove è presente sotto forma di minerali complessi anche

Tabella 6.3 Composizione delle leghe di alluminio ammesse al contatto alimentare (DM 18 aprile 2007 n. 76)

Metallo	Concentrazione max (% in massa)*
Cromo (Cr)	0,35
Ferro (Fe)	2,00
Magnesio** (Mg)	11,00
Manganese (Mn)	4,00
Nichel (Ni)	3,00
Rame (Cu)	0,60
Silicio (Si)	13,50
Titanio (Ti)	0,30
Zinco (Zn)	0,25
Zirconio (Zr)	0,30
Altri metalli***	0,15

* Per gli oggetti ottenuti per fusione valgono anche le seguenti concentrazioni massime: antimonio (Sb) 0,20%, stagno (Sn) 0,10%, stronzio (Sr) 0,20% e – nel caso di contatto breve – rame (Cu) 6%

** Le leghe con un contenuto di magnesio superiore al 5,0% non devono essere utilizzate per la produzione di parti resistenti a pressione per applicazioni nella cottura a pressione

*** Il limite dello 0,15% è riferito al loro totale; ciascun elemento non deve superare lo 0,05%. Limiti più elevati o più ridotti potrebbero essere introdotti quando fossero disponibili maggiori informazioni e perseguendo obiettivi di eccellenza

molto differenti tra loro. Si ricava in forma di metallo puro per elettrolisi (un processo energeticamente molto costoso) dai minerali più ricchi di questo elemento, quali caolino, mica, feldspati e, soprattutto, bauxite. Questi vengono attaccati con soluzioni concentrate di soda caustica sotto pressione, fino a ottenere la precipitazione dell'idrossido di alluminio, che viene calcinato a ossido (allumina, Al_2O_3). L'ossido di alluminio viene sottoposto a elettrolisi in un bagno di criolite fusa (Na_3AlF_6), sotto una corrente di intensità molto elevata (50 000-150 000 kA); l'alluminio metallico si riduce al catodo e l'ossigeno si combina all'anodo di grafite a formare anidride carbonica. Per il packaging si impiegano numerose leghe di alluminio diverse per proprietà meccaniche, lavorabilità, attitudine alla saldatura e resistenza alla corrosione, ma sempre con un titolo molto elevato del metallo leggero; nella tabella 6.3 si riportano le composizioni delle leghe ammesse in Italia per il contatto alimentare.

Tabella 6.4 Composizione percentuale e applicazioni delle principali leghe di alluminio

Codice	Principale utilizzo	Mn	Mg	Si	Fe	Cu	Cr
1050	Tubetti deformabili	0,05	–	0,25	0,4	0,05	–
3004	Corpo scatola	1,0-1,5	0,8-1,3	0,3	0,7	0,25	–
5182	Fondelli	0,2-0,5	4,0-5,0	0,2	0,35	0,06	0,1
5052		0,1	2,2-2,8	0,45	0,45	0,1	0,15-0,35
5042	Aperture facilitate	0,2-0,5	3,0-4,0	0,2	0,35	0,15	0,1
5082		0,15	4,0-5,0	0,2	0,35	0,15	0,15
8079	Foglio sottile	–	–	0,05-0,3	0,7-1,3	0,05	–

Tabella 6.5 Principali proprietà dell'alluminio

Proprietà	Valore indicativo
Calore specifico (kJ kg ⁻¹ °C ⁻¹)	0,90
Conducibilità termica (W m ⁻¹ °C ⁻¹ a 25 °C)	237,00
Temperatura di fusione (°C)	670
Temperatura di evaporazione (°C)	2518,8
Massa volumica (g cm ⁻³)	2,70-3,20
Coefficiente di frizione	1,9
Modulo di elasticità (MPa)	70.000
Limite di rottura (MPa)	70-210

La produzione delle leghe comporta un ulteriore passaggio produttivo che prevede la combinazione del metallo con rame, zinco, manganese, silicio o magnesio. Alcuni organismi internazionali si occupano di catalogare le leghe di alluminio; quelle riportate in tabella 6.4 seguono la classificazione dell'ASTM. Il metallo puro (non passivato) non è un elemento particolarmente nobile e va, quindi, facilmente incontro a corrosione (vedi par. 6.5). L'alluminio è considerato il metallo leggero per eccellenza, avendo una massa volumica pari a 2,7 g cm⁻³. È un materiale duttile e malleabile (può essere ridotto fino a spessori di 5-6 μm); fonde a 670 °C ed evapora oltre i 2500 °C. La sua conducibilità termica è 13 volte quella dell'acciaio inossidabile, 4 volte quella dell'acciaio e circa la metà di quella del rame; non infragilisce neppure a bassissime temperature e non è magnetico. Nella tabella 6.5 sono riportati i valori indicativi delle sue principali proprietà fisiche.

L'alluminio tende spontaneamente ad autopassivarsi, si ricopre cioè di un sottile strato di ossido (Al₂O₃) che protegge il metallo dalla corrosione (figura 6.2), ma questa protezione spontanea è generalmente insufficiente (ha uno spessore medio di soli 1-5 nm ed è porosa e molto disomogenea). Il metallo viene pertanto passivato industrialmente (*anodizzazione*) per via chimica o, più raramente, per via elettrochimica, per ottenere uno strato più omogeneo di almeno 50-200 nm di spessore. Una successiva operazione termica, detta di *fissaggio*, ne riduce (senza annullarla completamente) la porosità. A valori di pH compresi tra 3,5 e 8 l'alluminio anodizzato si trova nel cosiddetto stato di immunità grazie alla stabilità dello strato di ossidi (naturali o anodici), che gli garantisce una notevole inerzia nel contatto alimentare; al di sopra o al di sotto di tale intervallo gli ossidi si sciolgono, esponendo il metallo al rischio di corrosione.

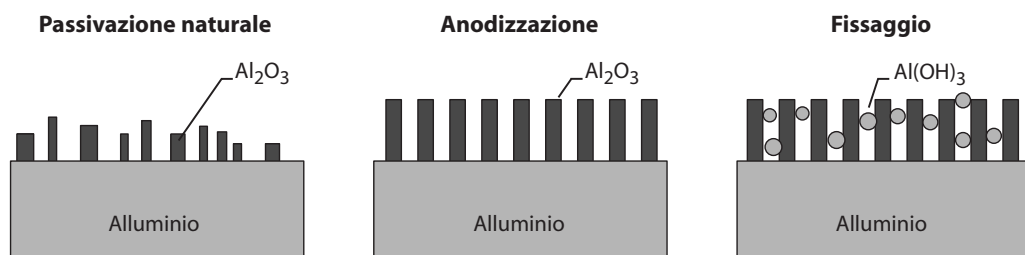


Figura 6.2 Rappresentazione schematica della passivazione naturale e artificiale (anodizzazione) dell'alluminio e della successiva fase di fissaggio.

Il riciclo dell'alluminio è facilitato dall'elevata purezza delle leghe che si impiegano per gli usi di packaging ed è particolarmente conveniente dal punto di vista energetico: la produzione di alluminio di seconda fusione (riciclato) comporta un dispendio energetico 15 volte inferiore a quello di prima fusione. Attualmente più del 50% dell'alluminio consumato in Italia viene recuperato e riciclato. Sembra che una bassa percentuale della popolazione sia allergica all'alluminio, manifestando, tra l'altro, dermatite da contatto. In generale, tuttavia, questo metallo è considerato sicuro; il suo ossido (allumina) trova infatti impiego in numerose applicazioni farmaceutiche; è stata completamente abbandonata anche l'ipotesi che possa essere coinvolto nella malattia di Alzheimer.

6.1.2 Tecnologie di produzione dei manufatti di alluminio

Poiché gli impieghi nel settore dell'imballaggio sono molto diversificati, si è soliti distinguere i manufatti di alluminio in *rigidi*, *semirigidi* e *flessibili*; questi ultimi, in genere, sono ottenuti da foglio sottile, con spessore inferiore a 20 μm . Gli imballaggi e i materiali di alluminio, peraltro, vengono utilizzati prevalentemente rivestiti di lacche sintetiche, per evitarne la corrosione o renderli facilmente termosaldabili; nel packaging, in pochi casi l'alluminio viene a diretto contatto con gli alimenti, come accade invece più spesso per altri manufatti destinati al contenimento e alla protezione degli alimenti. Gli oggetti in alluminio (foglio sottile per avvolgimento, vaschette da laminato sottile, pentolame, manufatti di alluminio anodizzato, getti ottenuti per pressocolata o colata per gravità non anodizzati) sono trattati in questo paragrafo; per la descrizione di alcuni contenitori di alluminio laccato si rinvia al paragrafo 6.4.

6.1.2.1 Foglio sottile di alluminio

Utilizzato a livello domestico o nei reparti di gastronomia, il foglio sottile di alluminio è anche importante per l'accoppiamento con altri materiali (carte, cartoncini, film plastici). Si produce per laminazione a caldo o a freddo di placche di metallo puro (operazione che consiste nel passaggio della placca attraverso cilindri successivi per ridurne progressivamente lo spessore) o per deposizione continua del metallo fuso su cilindri raffreddati; quest'ultima tecnica è meno costosa dal punto di vista energetico. Per ottenere gli spessori più bassi (di solito inferiori a 50 μm), frequentemente due fogli sono avvolti insieme nell'ultimo stadio di produzione e insieme sottoposti alla riduzione di spessore, utilizzando fluidi lubro-refrigeranti per facilitarne il successivo distacco. Tale processo conferisce al foglio sottile la caratteristica di avere un lato lucido (quello a contatto con il cilindro di calandratura) e l'altro opaco.

Le prestazioni meccaniche e di resistenza alla corrosione sono variabili dipendendo, oltre che dallo spessore, dalla composizione e dai processi di ricottura subiti. Essendo un metallo, per quanto sottile il foglio di alluminio rappresenta una barriera insuperabile per gas, vapori e radiazioni luminose; per tale ragione viene scelto come strato impermeabilizzante in molte strutture multistrato, nelle quali il suo spessore varia, generalmente, tra 8,0 e 17,0 μm . Agli spessori più piccoli, tuttavia, non è raro riscontrare la presenza di microfori originatisi da particelle di ossido o di polvere presenti sul foglio durante il ciclo di fabbricazione; i microfori hanno diametro medio pari o inferiore a 250 μm e, in funzione dello spessore, non superano generalmente i seguenti valori per m^2 : 100 microfori per spessori superiori a 13 μm , 200 per spessori tra 10 e 13 μm , 400 per spessori fino a 10 μm .

Nelle fasi di laminazione a freddo del foglio sottile si usano miscele lubro-refrigeranti costituite da petroli lampanti (per la funzione refrigerante) e da alcoli a lunga catena solubili

nei petroli lampanti (funzione lubrificante). Di norma i fluidi di laminazione a freddo vengono completamente evaporati dal laminato durante i successivi trattamenti termici, condotti in forni a camera (*batch annealing*) o a passaggio (*continuous annealing*) a temperature superiori a 260 °C e per tempi in genere non inferiori a 100 ore. Occorre comunque tenere conto del tipo di olio di laminazione in uso, delle condizioni di avvolgimento durante la fase di taglio/separazione, dello spessore del nastro e delle dimensioni delle bobine.

6.1.2.2 Vaschette, vassoi e coperchi da laminato sottile

Sono oggetti largamente utilizzati in ambito domestico, a livello industriale, nella ristorazione e nella distribuzione commerciale. Vaschette e vassoi, in particolare, hanno varie capacità, forme e dimensioni e sono caratterizzati, spesso, da bordi che possono alloggiare e bloccare coperchi realizzati in cartoncino o alluminio, anche nella versione termosaldante. Questi oggetti originano da ripetuti passaggi di laminazione condotti fino agli spessori desiderati, cui seguono operazioni di trattamento termico, eventuale sgrassaggio chimico, taglio e prelubrificazione dei nastri, prima delle operazioni meccaniche di formatura a freddo (stampaggio) per realizzare le forme cave desiderate. I materiali laminati allo spessore finale (normalmente compreso tra 35 e 100 µm) non possiedono caratteristiche meccaniche idonee alle fasi di deformazione plastica e formatura dei contenitori; per tale motivo, vengono sottoposti a trattamenti termici di varia intensità, che portano lo stato fisico del metallo alle condizioni ottimali per le successive fasi di lavorazione e che sono anche indicati per l'eliminazione del fluido lubrificante impiegato nella laminazione a freddo. Dopo il trattamento termico può essere effettuato un trattamento chimico di sgrassaggio, realizzato con bagni contenenti soluzioni acquose additivate con sgrassanti acidi o alcalini e tensioattivi, seguito da un successivo risciacquo in acqua demineralizzata. Tali ulteriori fasi di purificazione possono essere finalizzate a garantire livelli igienici e di qualità superiori. Questi manufatti possono infatti contenere alimenti di diversa natura e in differenti condizioni di tempo e temperatura; a maggior ragione oggi, avendo accertato che è possibile – con alcune precauzioni – utilizzare gli oggetti di alluminio nei forni a microonde, al contrario di quanto si è ritenuto per lungo tempo.

6.1.2.3 Pentolame di alluminio non rivestito

Da oltre un secolo un gran numero di forme diverse di pentole di alluminio (padelle, bistecchiere, casseruole, tegami, teglie e stampi da forno per dolci, wok, grill, brasiera, pesciere, vaporiere, rostiere ecc.) è utilizzato sia a livello domestico sia, soprattutto, nell'ambito della ristorazione professionale, dove è particolarmente apprezzata l'elevata conducibilità termica del metallo, che consente un risparmio energetico e un riscaldamento uniforme. Accanto a questi oggetti – prevalentemente destinati alla cottura e, quindi, utilizzati di fatto come scambiatori di calore anche ad alta temperatura – altri manufatti di alluminio, come coperchi, barattoli, colapasta e vassoi, possono entrare in contatto con i più svariati prodotti alimentari a temperature elevate e in condizioni umide. La loro produzione è generalmente condotta a partire da dischi di metallo, di spessore non inferiore a 3 mm. Le operazioni sono effettuate in presse automatiche che, alimentate con i dischi di metallo, provvedono alle operazioni di formatura, alle quali possono accompagnarsi fasi di rifilatura e bordatura. Al termine delle fasi di produzione in pressa i manufatti sono, di regola, avviati a ulteriori fasi di lavorazione meccanica per dotarli di manici e impugnature, che possono essere anche di altro materiale. Queste ultime operazioni sono in genere realizzate mediante forature calibrate e rivettature.

6.1.2.4 Manufatti di alluminio anodizzato

L'anodizzazione di oggetti di alluminio o di leghe di alluminio, se seguita da idoneo processo di fissaggio, garantisce uno strato di alluminio passivato sufficientemente spesso, uniforme e poco poroso, la cui inerzia assicura idoneità al contatto con alimenti e bevande. Sebbene l'alluminio anodizzato si usi soprattutto per applicazioni architettoniche e decorative, molti oggetti e parti di attrezzature sono comunemente utilizzati a contatto con gli alimenti o hanno occasione di entrare in contatto con essi.

GLI Oggetti di alluminio anodizzato trovano utilizzi in ambito sia domestico sia industriale, nella ristorazione e nella distribuzione commerciale. In queste applicazioni l'oggetto di alluminio può entrare in contatto con molti prodotti diversi – solidi o liquidi, a temperature molto differenti e per tempi che possono essere sia molto brevi sia prolungati – ed essere soggetto a cicli di lavaggio e a numerosissimi riutilizzi. Qualora le condizioni di utilizzo comportassero la dissoluzione o l'abrasione dello strato di passivazione, si potrebbero verificare fenomeni indesiderati, quali la cessione di metallo all'alimento a contatto, il trasferimento di sostanze odorose e sapide o l'insediamento di microrganismi nelle porosità dell'alluminio.

La produzione è condotta a partire da getti o estrusi di metallo (vedi oltre) che, preventivamente puliti per eliminare ossidi metallici ed eventuali residui di sostanze grasse e lubrificanti, sono anodizzati in soluzioni diluite di acido solforico (15-20%), di adeguata purezza, a bassa temperatura (15-25 °C) e per tempi stabiliti compresi tra 10 e 60 minuti. In ogni caso, le condizioni di anodizzazione devono garantire, secondo le associazioni di categoria, uno spessore di ossido di almeno 15 µm. L'anodizzazione è di norma seguita da un processo di fissaggio, che per gli oggetti destinati al contatto con alimenti e bevande può essere solo di tipo idro-termico, con esclusione di qualsiasi soluzione chimica; qualora sia previsto un processo di elettrocolorazione, che avviene per immersione in soluzioni acide di sali metallici colorati, i manufatti vengono sottoposti a un test di solidità della colorazione.

6.1.2.5 Getti ottenuti per pressocolata o colata per gravità

La pressofusione – abbreviazione di fusione sotto pressione e sinonimo di pressocolata – è un processo di produzione industriale di oggetti di alluminio, in cui il metallo fuso viene immesso ad alta velocità in uno stampo metallico e solidificato sotto pressione. Rappresenta una classica e consolidata tecnica per produrre semilavorati di leghe di alluminio ad alta temperatura di fusione, che devono successivamente essere lavorati fino al prodotto finito. Questi processi consentono la produzione in grande serie di oggetti anche molto complessi, con elevata rifinitura superficiale e spessori generalmente da 0,8 a 10 mm.

Gli oggetti di leghe di alluminio così prodotti trovano utilizzo in ambito domestico e industriale, nella ristorazione e nella distribuzione commerciale (dalle comuni macchinette per il caffè a parti di attrezzature più complesse). In queste applicazioni l'oggetto di alluminio entra frequentemente a contatto con liquidi caldi e per tempi che possono essere anche prolungati, è soggetto a cicli di lavaggio e a numerosissimi riutilizzi. Particolare cura deve essere posta in fonderia e nelle fasi produttive che possono comportare la comparsa di difetti (quali sporgenze metalliche, cavità, discontinuità, difetti superficiali e inclusioni) e di qualsiasi tipo di anomalia superficiale e strutturale che favoriscano, per la scabrosità della superficie, l'insediamento di microrganismi e la ritenzione di sporco. Le caldaie destinate a sopportare pressioni di vapore elevate, sono spesso controllate singolarmente per via radiografica, per evidenziare la presenza di porosità nel metallo e garantire la sicurezza degli ogget-

ti. Dopo essere stati estratti dagli stampi, i getti vengono privati delle materozze, ripuliti e sottoposti a operazioni di finitura meccanica della superficie (smerigliatura e brillantatura), realizzate sia manualmente sia automaticamente, anche ricorrendo a trattamenti con acidi concentrati.

6.2 Banda stagnata e altri acciai rivestiti

L'utilizzo degli acciai rivestiti nel campo dell'imballaggio alimentare risale agli inizi del XIX secolo e ha avuto un grande impulso dallo sviluppo dell'industria conserviera. Ancora oggi questi metalli rappresentano una parte rilevante dei materiali utilizzati a contatto con gli alimenti e una realtà economica importante per il nostro Paese.

La banda stagnata è il più antico dei materiali metallici impiegati per il condizionamento alimentare, sebbene la sua struttura attuale sia parecchio diversa da quella delle prime bande stagnate prodotte sin dalla fine del Seicento. I rivestimenti sono prevalentemente a base di ossidi di stagno, ossidi di cromo e vernici polimeriche. Il rivestimento non supera mai lo 0,5% dello spessore totale, ma può incidere sul costo finale anche per oltre il 10%.

Tabella 6.6 Dati economico statistici relativi alla banda stagnata nel settore imballaggio in Italia*

	2004	2005	2006	2007
Fatturato (10 ⁶ euro)	1.030	1.050	1.020	1.070
Produzione (10 ³ t)	710	680	660	684
Esportazione (10 ³ t)	187	194	202	218
Importazione (10 ³ t)	8	5	7	8
Consumo	531	491	465	474
Aziende	-	-	70	70
Dipendenti	-	-	3.600	5.250

* Su dati dell'Istituto Italiano Imballaggio, 2008

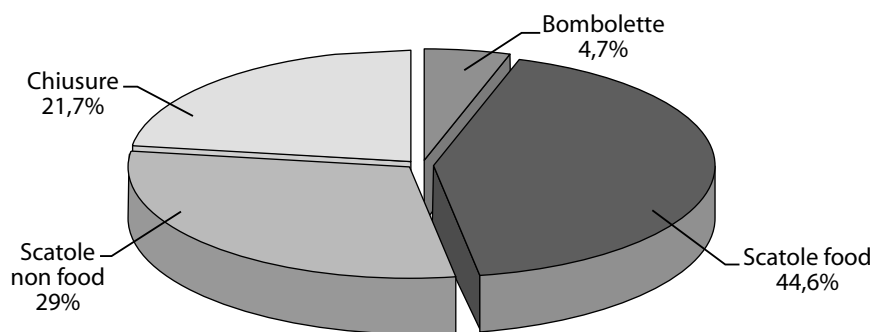


Figura 6.3 Ripartizione percentuale relativa agli impieghi degli acciai rivestiti nel settore del packaging. (Su dati dell'Istituto Italiano Imballaggio, 2008)

Come si può osservare nella tabella 6.6, il settore produttivo di questi materiali registra in Italia un fatturato nettamente inferiore rispetto a quello dell'alluminio, a fronte di una produzione 5 volte maggiore. Bande stagnate e cromate hanno numerosi e differenziati impieghi nel settore, essendo utilizzate non solo per produrre contenitori, ma in misura importante anche nel comparto delle chiusure; la figura 6.3 presenta la ripartizione di questi utilizzi.

6.2.1 Produzione degli acciai e loro caratteristiche

L'acciaio è una lega di ferro e carbonio; quest'ultimo elemento ha la funzione fondamentale di bloccare gli atomi di ferro in un lattice rigido. Quanto più elevata è la percentuale di carbonio presente nell'acciaio, tanto maggiori risultano il limite di rottura e la fragilità della lega. In questo paragrafo si fa riferimento agli acciai al carbonio (*carbon steel*) più importanti per il settore del food packaging: si tratta degli acciai dolci, che per il più basso tenore di carbonio sono i più facilmente lavorabili. Possono essere presenti, in modeste quantità, anche altri elementi metallici, ma la loro presenza non è decisiva per le proprietà finali di questi acciai come lo è invece quella del carbonio, che può variare dallo 0,05 all'1% al massimo. In questo ristretto intervallo di concentrazione, le proprietà risultano così modificate da giustificare quattro differenti classi di acciai dolci (*low, medium, high e very high carbon steel*). Anche in questo caso la produzione parte da minerali ricchi di ferro, che vengono fusi insieme a carbone e carbonati, ottenendo una ghisa che viene successivamente sottoposta a fasi di purificazione e di addizione di altri alliganti metallici e a trattamenti termici (temperaggi) per giungere alla struttura metallografica definitiva e, quindi, alle proprietà meccaniche fondamentali.

Le placche di acciaio che escono dalla fornace sono prima laminate a caldo, fino a uno spessore di 1,9-2,5 mm, e successivamente a freddo, fino allo spessore finale desiderato. Una comune classificazione distingue le bande di acciaio in *singola* e in *doppia riduzione*. Le prime raggiungono lo spessore finale in un unico passaggio di laminazione a freddo, mentre le seconde (doppia riduzione, DR) subiscono due laminazioni a freddo, tra le quali è frapposto un temperaggio in gas inerte a 580-700 °C. Tale processo più complesso consente di ottenere materiali molto performanti, con una riduzione di spessore anche del 35%. La tabella 6.7 riporta alcune proprietà caratteristiche degli acciai dolci; queste possono variare notevolmente in funzione della lega e dei trattamenti termici subiti. Per le applicazioni di packaging gli acciai sono in genere prodotti in bobine dello spessore desiderato per l'applicazione finale e in questa forma avviati alle operazioni di rivestimento che precedono la fabbricazione del manufatto finale (scatola metallica o chiusura).

Tabella 6.7 Principali proprietà degli acciai dolci

Proprietà	Valore indicativo
Calore specifico (kJ kg ⁻¹ °C ⁻¹)	0,45-2,08
Conducibilità termica (W m ⁻¹ °C ⁻¹ a 25 °C)	25-65
Temperatura di fusione (°C)	1.400
Massa volumica (g cm ⁻³)	7,85
Durezza Brinell 3000 kg (kg mm ⁻²)	90-400
Modulo di elasticità (MPa)	200.000
Modulo di rottura (MPa)	276-1882

6.2.2 Struttura, proprietà e produzione della banda stagnata

Per banda stagnata si intende generalmente un lamierino d'acciaio dolce, con spessore variabile tra 0,13 e 0,38 mm, ottenuto per laminazione a freddo e/o a caldo, ricoperto su entrambe le facce da strati di ossidi di stagno di spessore variabile tra 0,2 e 2,5 μm , anche diverso sulle due facce del materiale. La struttura fine della banda stagnata è però più complessa e deriva da un processo metallurgico che prevede operazioni meccaniche, termiche e chimiche sull'acciaio base, detto anche banda nera (*black plate*) perché ricoperto da ossidi di ferro.

Le prime bande stagnate erano ottenute per immersione dell'acciaio in un bagno di stagno fuso, ma dagli anni Cinquanta il processo elettrolitico di stagnatura ha soppiantato completamente l'antica stagnatura. In un bagno acido di solfato di stagno l'acciaio si ricopre per elettrolisi di stagno metallico; segue la brillantatura – consistente in un trattamento termico a 260-270 °C seguito da un rapido raffreddamento – che porta alla formazione di una lega stagno ferro (circa 0,13 μm di spessore) e quindi all'ancoraggio del rivestimento. La fase successiva consiste nella passivazione, corrispondente a un nuovo processo elettrochimico in soluzione di bicromato di potassio, che porta alla formazione di un film di ossidi di stagno e di cromo (per uno spessore di circa un centesimo di micrometro) sullo strato di stagno metallico, che ha spessore pari a circa 1,3 μm . L'ultima operazione è in genere l'oliatura, che conferisce maneggevolezza e protezione alla banda stagnata attraverso la deposizione di un velo

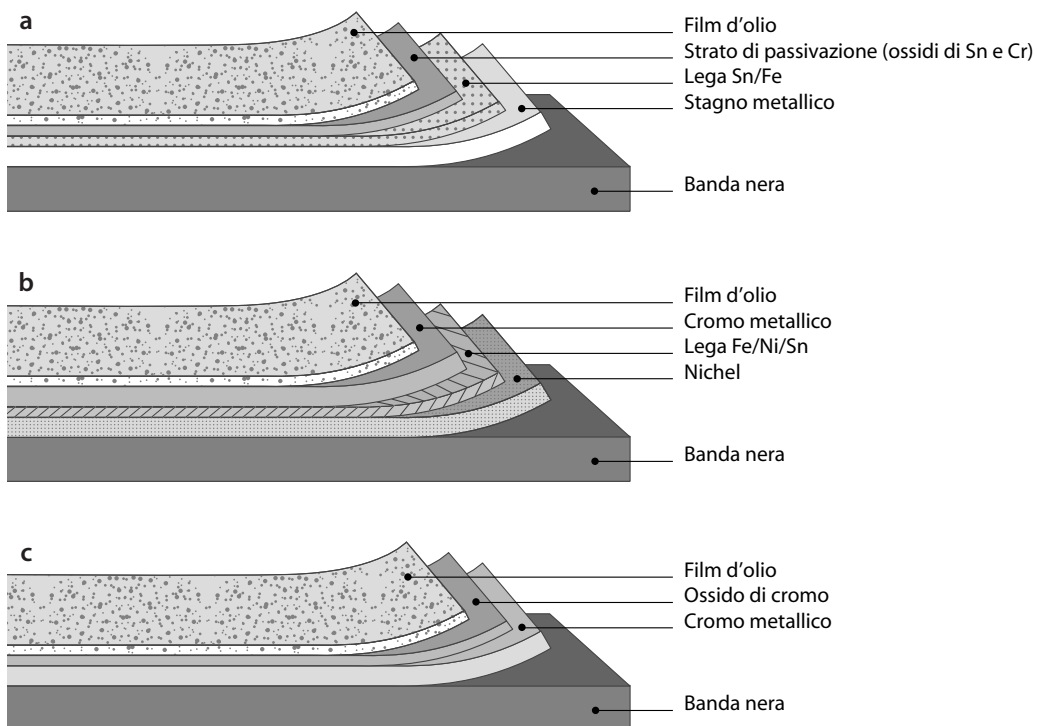


Figura 6.4 Strutture di banda stagnata tradizionale (a) e a basso contenuto di stagno (b) e di una banda cromata (c).

sottile di opportuni lubrificanti idonei al contatto con alimenti; molto frequentemente, tuttavia, le bande stagnate (come del resto anche l'alluminio) vengono ulteriormente protette rivestendo la faccia destinata al contatto con gli alimenti con lacche organiche sintetiche. Una rappresentazione schematica della struttura delle bande stagnate è proposta nella figura 6.4. Complessivamente il rivestimento di ossidi protettivi è spesso indicato attraverso la grammatura (massa di rivestimento per unità di superficie), che può essere diversa sulle due facce, ma è sempre maggiore sul lato destinato al contatto con gli alimenti e varia tra 2,8 e 5,6 g m⁻². I valori più bassi corrispondono alle cosiddette bande basso-stagnate (*low-tincoating steel*, LTS), caratterizzate da un sottile strato di nichel depositato tra l'acciaio e lo stagno, che consente di minimizzare lo spessore di passivazione e migliorare la saldabilità e l'adesione alle lacche sintetiche di protezione (figura 6.4b). Il materiale finito è avviato in forma di bobine o fogli agli scatolifici e alle aziende che producono capsule di chiusura e tappi.

Le bande stagnate sono materiali molto facilmente saldabili e dotati di una discreta inerzia nei confronti di possibili aggressivi e anche quando si trovano a contatto con alcuni alimenti potenzialmente aggressivi danno luogo a reazioni favorevoli per la conservazione degli alimenti. È questo il caso dell'interazione tra il rivestimento di ossidi di stagno e alimenti acidi per la presenza di acido citrico, quali conserve a base di frutta o di pomodoro. In questi casi l'acido citrico (non sarebbe lo stesso per l'acido tartarico, lattico o acetico) provoca una blanda corrosione destagnante, che porta in soluzione una modesta concentrazione di ioni stannosi. Questo fenomeno anodico è bilanciato da una produzione di ioni idrogeno (al catodo rappresentato dall'acciaio) e, successivamente, di idrogeno atomico, che contribuisce a instaurare un ambiente fortemente riducente che preserva il colore e l'aroma del prodotto contenuto (vedi più avanti anche il paragrafo 6.5).

Le proprietà generali delle bande stagnate sono del tutto simili a quelle dell'acciaio di base. Come tutti i materiali metallici, anche le bande stagnate possono essere facilmente selezionate nei rifiuti e adeguatamente riciclate. Gli imballaggi che provengono dalla raccolta differenziata sono trattati da operatori specializzati, che provvedono alla loro valorizzazione attraverso processi di pulitura, riduzione volumetrica, frantumazione e de-stagnazione; quest'ultima operazione è indispensabile per separare lo stagno dalla banda di acciaio, che può così essere fusa nuovamente senza problemi, recuperando l'acciaio di base.

6.2.3 Struttura, proprietà e produzione della banda cromata

La carenza di stagno a livello mondiale e il notevole costo di questo metallo (prodotto in poche regioni, lontane dai principali mercati di impiego) hanno portato allo sviluppo di altre tipologie di acciai rivestiti (dette bande non stagnate o *tin free steel*, TFS), la più importante delle quali è la banda cromata. Anche questa è ottenuta per deposizione elettrolitica del metallo di passivazione (cromo), cui seguono fasi di ossidazione e di stabilizzazione. Lo strato protettivo è molto più sottile che nel caso della banda stagnata (circa 40 nm), ma molto compatto e solidamente ancorato a uno strato di cromo metallico, che rappresenta circa l'80-90% della grammatura del rivestimento. Rispetto a quella stagnata, la superficie della banda cromata risulta più facilmente stampabile e verniciabile con lacche protettive, è più facilmente corrodibile in ambienti acidi, ma più inerte in soluzioni neutre e alcaline; non è saldabile con leghe stagno/piombo e anche la saldatura elettrica (par. 6.3.5) richiede particolari accorgimenti per rimuovere lo strato di cromo. La struttura di una ECCS (*electrolytic chromium coated steel*) è schematizzata nella figura 6.4c. Attualmente le bande cromate trovano applicazione soprattutto nella produzione di scatole imbutite, capsule, tappi e fondelli di chiusura delle scatole metalliche (figura 6.5).



Figura 6.5 Esempi di contenitori metallici. (Per gentile concessione di ANFIMA, Associazione nazionale fra i fabbricanti di imballaggi metallici ed affini)

6.2.4 Altri acciai rivestiti

Una tecnologia che si sta sviluppando in questi ultimi anni in varie applicazioni di packaging metallico è il rivestimento di bande d'acciaio con polimeri sintetici (*polymer coated steel*), principalmente poliestere (PET) e polipropilene (PP).

Barattoli e fusti di acciaio, verniciati con resine sintetiche, hanno sempre trovato applicazioni nel condizionamento di vernici e altri prodotti chimici, ma alcune soluzioni molto performanti sono divenute di interesse anche per il food packaging; per queste si sfrutta efficacemente la combinazione di proprietà caratteristiche degli acciai con quelle dei polimeri termoplastici. Il rivestimento plastico offre elevate garanzie di inerzia rispetto al rischio di corrosione in condizioni umide o in seguito a graffi o abrasioni, evita in alcune situazioni (aerosol) la necessità di guarnizioni di tenuta, è facilmente decorabile e colorabile e rende possibile l'utilizzo in forni a microonde di oggetti metallici. I polimeri vengono applicati sulle bande d'acciaio mediante coating o estrusione diretta; è possibile utilizzare polimeri diversi sulle due facce. Gli spessori finali dei rivestimenti variano da 0,14 a 0,45 mm. Il rivestimento plastico non sembra influenzare negativamente le operazioni di riciclo e di recupero dell'acciaio.

6.3 Acciai inossidabili

Gli acciai inossidabili sono leghe ferrose che contengono almeno l'11% di cromo. Questo elemento reagisce spontaneamente con l'ossigeno dell'aria determinando una condizione di autopassivazione dovuta alla presenza di ossidi di cromo sia alla superficie sia in massa. L'elevata quantità di cromo fornisce quindi agli acciai un'eccellente inerzia chimica e resistenza alla corrosione. L'AISI (American Iron and Steel Institute) classifica quasi un centinaio di acciai inossidabili diversi a seconda della composizione in alliganti, che possono fortemente influenzare sia le proprietà meccaniche, di lavorabilità e di inerzia chimica, sia la struttura metallografica. In funzione della struttura cristallina si riconoscono, infatti, tre diverse classi di acciai inossidabili: austenitici, ferritici e martensitici.

Tabella 6.8 Principali proprietà degli acciai inossidabili austenitici

Proprietà	Valore indicativo
Calore specifico (kJ kg ⁻¹ °C ⁻¹)	0,42-0,50
Conducibilità termica (W m ⁻¹ °C ⁻¹ a 25 °C)	11-37
Temperatura di fusione (°C)	1400
Massa volumica (g cm ⁻³)	7,75-8,1
Durezza Brinell 3000 kg (kg mm ⁻²)	140-600
Modulo di elasticità (MPa)	210.000
Modulo di rottura (MPa)	640-2.000

Gli acciai austenitici sono i più importanti per il settore del packaging; contengono il 18% di cromo, l'8% di nichel, oltre ad altri elementi (molibdeno, titanio ecc.) che influiscono essenzialmente sulle loro proprietà di resistenza alla corrosione, e non hanno comportamento magnetico. Gli acciai inossidabili austenitici hanno caratteristiche alquanto simili a quelle degli acciai dolci (tabella 6.8); rispetto a questi ultimi presentano, tuttavia, maggiore resistenza meccanica e migliore conducibilità termica; sono inoltre facilmente saldabili e lavorabili a caldo.

Dei numerosi acciai classificati, solo una ventina sono autorizzati dalla normativa nazionale al contatto alimentare. L'acciaio inossidabile è largamente utilizzato nella fabbricazione di impianti per la preparazione e la trasformazione degli alimenti (banchi, pastorizzatori, utensili per il taglio ecc.), ma anche per il contenimento e lo stoccaggio. In tutte queste applicazioni viene sfruttata la proprietà più interessante degli acciai inossidabili – almeno dal punto di vista della qualità degli alimenti e delle bevande – vale a dire la loro igienicità. Tale caratteristica è posta in relazione con la bassa *ritentività microbica*, dovuta a una superficie che offre poche possibilità di adesione al biofilm, e con la elevata *rimuovibilità microbica*, che corrisponde alla facile sanitizzazione di un materiale molto resistente a qualsiasi detergente e a qualsiasi temperatura di trattamento.

6.4 Contenitori di metallo

Oltre ai ben noti barattoli o scatole metalliche utilizzati per le conserve alimentari (comunemente e impropriamente chiamati “lattine”), esistono diverse altre tipologie di imballaggi metallici per il condizionamento. Alcune forme possono essere realizzate con la stessa tecnica e sugli stessi impianti, utilizzando sia alluminio sia acciai rivestiti; altre sono comunemente prodotte utilizzando metalli con composizioni, e quindi prestazioni, differenti. I metalli utilizzati nelle applicazioni di food packaging non sono molto numerosi, ma le forme e le tipologie di oggetti metallici utilizzati a contatto con cibi e bevande sono molteplici.

6.4.1 Tubetti deformabili

Realizzati specificatamente per prodotti viscosi (salse di pomodoro, senape, maionese, pasta d'acciughe ecc.), i tubetti – un tempo in stagno o piombo – sono oggi prodotti in alluminio molto puro (99,7%) per *estrusione* e *rimontaggio* di una pastiglia di metallo. L'impatto e la compressione dell'alluminio, riscaldato e lubrificato in uno stampo, realizza l'imbocca-

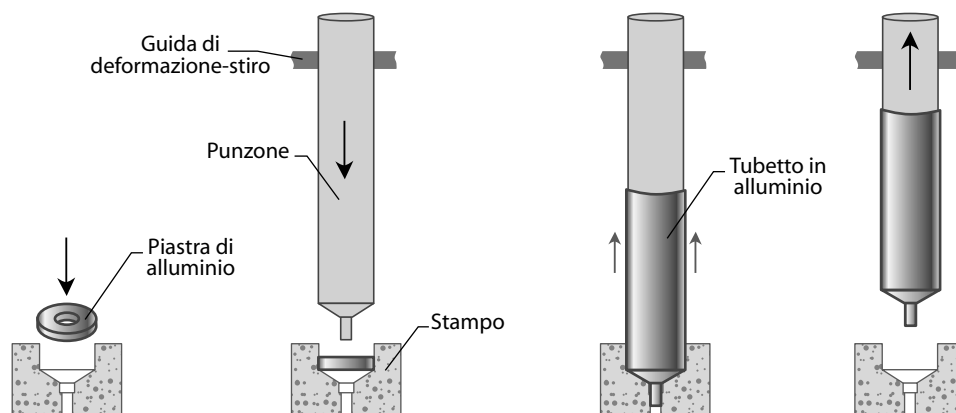


Figura 6.6 Estrusione e rimontaggio di tubetti deformabili in alluminio.

tura e determina il rimontaggio del metallo lungo le pareti dell'utensile di formatura, a costituire il tubo, come schematicamente rappresentato nella figura 6.6. In seguito viene rifinita l'imbocatura, realizzando la filettatura, e il tubo subisce una tempera a 480-650 °C, che restituisce al metallo incrudito la necessaria flessibilità ed elimina ogni traccia di lubrificante. L'ultima operazione consiste nella verniciatura protettiva interna e decorativa esterna. Dopo il riempimento, che viene realizzato ovviamente dal fondo, il tubo viene chiuso all'estremità con una tecnica simile all'aggraffatura (par. 6.4.6). A seconda del contenuto, in alcune applicazioni i tubetti possono essere sottoposti a trattamenti di post sterilizzazione. La possibilità di questo contenitore di collassare, deformandosi durante lo svuotamento, impedisce l'ingresso di aria nell'imballaggio e contribuisce a preservare la qualità degli alimenti condizionati.

6.4.2 Contenitori per aerosol

La parola aerosol indica una sospensione in aria o gas di particelle solide o liquide con raggio inferiore a 50 μm . Per condizionare questi prodotti, e soprattutto per poterli erogare in modo conveniente, sono necessari particolari imballaggi chiusi sotto pressione e dotati di una valvola dispenser. In campo alimentare pochi prodotti necessitano di un simile contenitore: a tutt'oggi, l'unica applicazione importante è rappresentata dai succedanei della panna montata e da prodotti analoghi. Come i tubetti deformabili, possono essere realizzati in alluminio, per estrusione e rimontaggio; è tuttavia più comune la fabbricazione di contenitori a tre o due pezzi in banda stagnata (vedi oltre). Dopo la

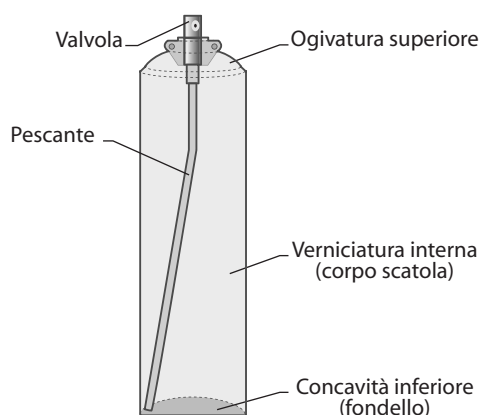


Figura 6.7 Classico contenitore in banda stagnata a tre pezzi per prodotti aerosol.

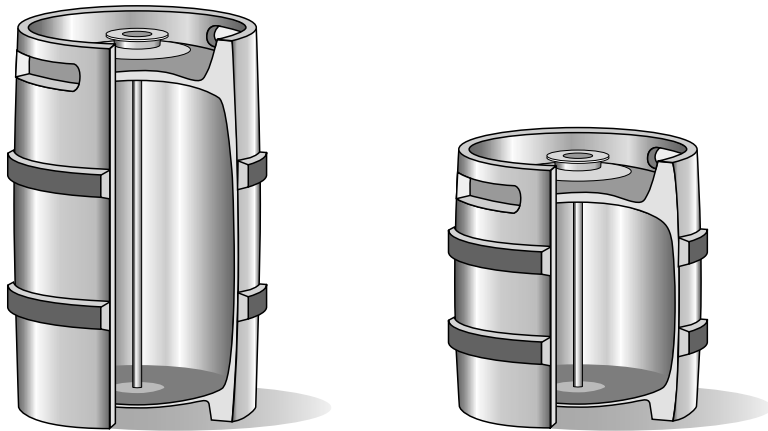


Figura 6.8 Kegs in acciaio inossidabile di diverso formato.

formatura, i corpi scatola vengono protetti internamente con vernici a spruzzo e decorati esternamente; mediante azioni meccaniche viene quindi formata una concavità sul fondello inferiore, per migliorare la resistenza alla pressione interna, e attraverso successivi passaggi viene realizzata l'ogivatura della parte superiore. Il riempimento del contenitore si effettua contestualmente all'introduzione del propellente (protossido di azoto, azoto o CO_2) e al bloccaggio del pescante e di una valvola (figura 6.7).

6.4.3 Kegs (barilotti) in acciaio inossidabile

Sono contenitori in acciaio inossidabile, con capacità da 10 a 50 litri, impiegati per la distribuzione a ristoratori e comunità di soft drink, birre e vino. Si tratta di imballaggi a rendere, nuovamente riempibili, facilmente sanitizzabili e sterilizzabili; sono per lo più realizzati per imbutitura (par. 6.4.5) di due semisfere che vengono poi saldate sulla circonferenza e alle quali vengono uniti (sempre per saldatura) due anelli, uno superiore e uno inferiore, per il sostegno e la movimentazione (figura 6.8). Sono dotati di una valvola o di un rubinetto per la spillatura.

6.4.4 Fusti e barili

Si tratta di grandi contenitori da trasporto e da reparto, le cui capacità oscillano tra 180 e 200 litri. Non sono ovviamente imballaggi destinati al consumatore finale, ma fanno parte dei cosiddetti *intermediate bulk containers* (IBC): forme di packaging per prodotti sfusi destinati alla trasformazione, di



Figura 6.9 Fusto in acciaio (versione *Bag in drum*). (Per gentile concessione di Goglio SpA)

importanza strategica nella logistica produttiva di molte aziende alimentari. Sono tipicamente cilindrici, spesso dotati di manici o impugnature che ne agevolano la movimentazione. Hanno forme che ne consentono l'impilaggio (sia vuoti sia pieni) e modalità di chiusura diverse, a seconda che siano destinati a contenere liquidi o solidi. Sono realizzati, in genere, in acciaio e a tre pezzi (vedi par. 6.4.5), quindi con un corpo saldato longitudinalmente e due fondelli (superiore e inferiore). A seconda del prodotto che devono contenere, sono rivestiti internamente con lacche sintetiche protettive.

Da qualche tempo si stanno diffondendo anche soluzioni ibride, dette *bag in drum*, nelle quali il fusto metallico rappresenta solo il contenitore rigido e a rendere di un sacco di materiale flessibile multistrato, spesso chiuso in asettico, contenente prodotti liquidi e pastosi, che è invece monuso, a perdere (figura 6.9).

6.4.5 Barattoli e scatole metalliche

I barattoli e le scatole metalliche – utilizzati per alimenti appertizzati (conservas), bevande e prodotti secchi – rappresentano ancora oggi una componente molto importante del panorama degli imballaggi alimentari. Sono realizzati in banda stagnata, alluminio o banda cromata e, più recentemente, anche in *polymer coated steel*; spesso il corpo scatola è di materiale diverso da quello del coperchio o fondello superiore che, se dotato di apertura facilitata, è quasi sempre di alluminio. La progressiva riduzione dello spessore della banda d'acciaio (allo scopo di diminuire il costo e il peso dell'imballaggio) ha comportato rilevanti modifiche nella costruzione delle scatole, in particolare l'uso crescente di anelli di espansione/rinforzo lungo la loro circonferenza. Tali modifiche hanno imposto, a loro volta, una maggiore flessibilità ai rivestimenti protettivi interni (film di passivazione); anche questi ultimi, e per le stesse ragioni, hanno fatto registrare una consistente riduzione di spessore negli ultimi anni. A seconda della configurazione costruttiva, questi imballaggi metallici possono essere distinti in tre tipi fondamentali: a tre pezzi, a due pezzi imbutiti e stirati, a due pezzi imbutiti e re-imbutiti.

6.4.5.1 Scatole a tre pezzi

Sono i contenitori, prevalentemente cilindrici, con una giunzione longitudinale e due fondelli (superiore e inferiore) aggraffati al corpo scatola. Per la loro fabbricazione si parte da una fascetta (di banda stagnata o cromata), decorata esternamente ed eventualmente laccata internamente, che viene snervata per favorire la formazione del corpo cilindrico, spuntata sui lembi per favorire l'aggancio e unita longitudinalmente (le fasi produttive sono illustrate nella figura 6.10). La giunzione longitudinale può essere effettuata con tre tecniche diverse. La tecnica della saldatura a lega (tipicamente 2% di stagno e 98% di piombo) è stata completamente abbandonata nei Paesi più avanzati per il rischio di contaminazioni da piombo degli alimenti confezionati. La stessa sequenza di fasi rappresentata nella figura 6.10 viene però utilizzata per unire, con l'ausilio di mastici, il corpo scatola di imballaggi non ermetici che non devono subire sterilizzazioni (per esempio, destinati al condizionamento di prodotti secchi). Una seconda tecnica di giunzione, che prevede una minore sovrapposizione dei lembi, è utilizzata per barattoli in banda cromata e si avvale di adesivi a base polimerica (*cemented side seams*). La tecnica più diffusa per i barattoli destinati alle conserve alimentari è la saldatura elettrica (figura 6.11): una corrente alternata di circa 3500 ampere produce un rialzo termico sufficiente a fondere il metallo e a garantire una saldatura efficace, con la minima sovrapposizione di materiale (figura 6.12).

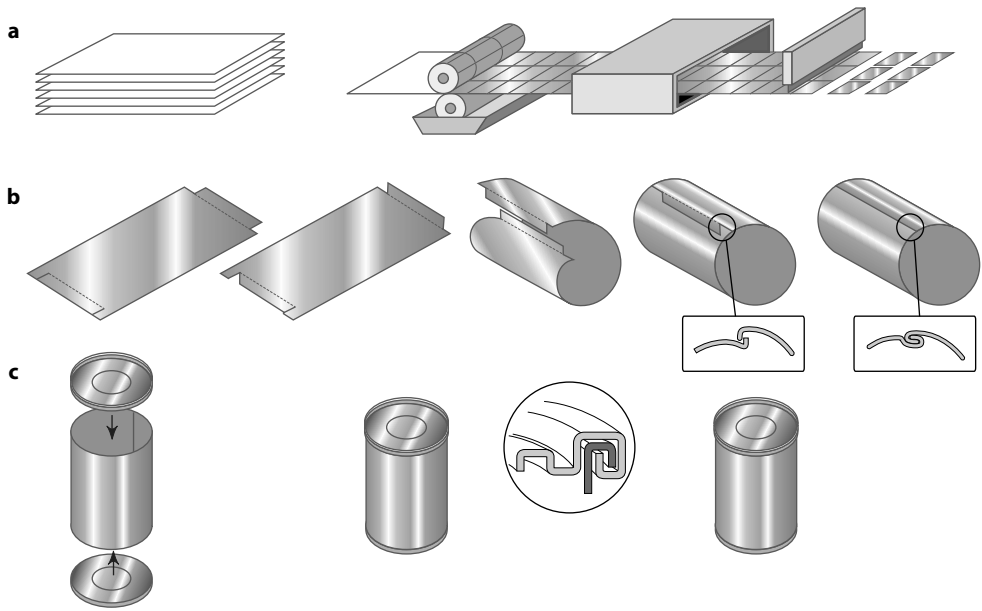


Figura 6.10 Fasi produttive del barattolo a tre pezzi.

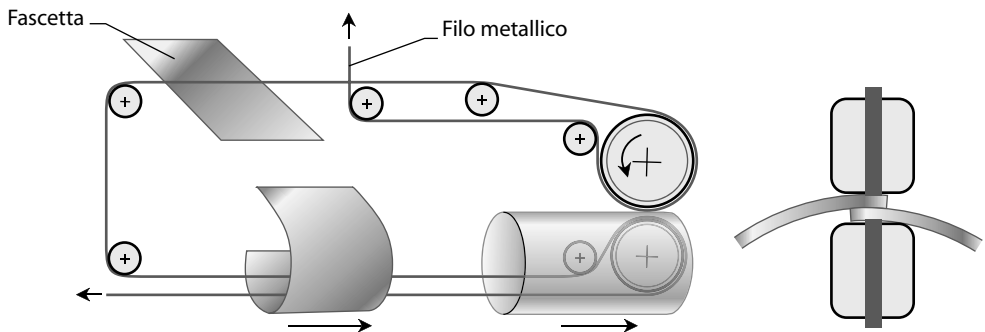


Figura 6.11 Schema di saldatura elettrica per la giunzione del corpo scatola in un barattolo a tre pezzi.

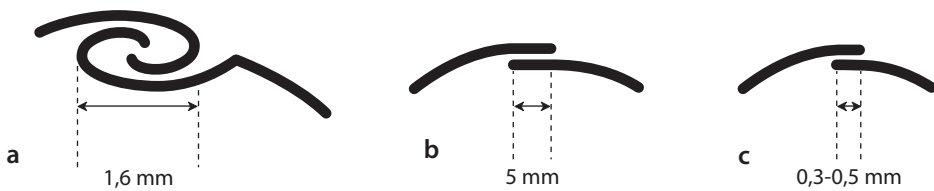


Figura 6.12 Le tre modalità di giunzione longitudinale di una scatola metallica a tre pezzi: (a) aggraffata; (b) cementata; (c) saldata.

Il contenitore viene poi leggermente deformato alle estremità per favorire la successiva aggraffatura dei due fondelli. La scatola a tre pezzi è il classico contenitore per conserve alimentari (detto *open top*), ma anche per prodotti non sterilizzati (detti *general line*). Le macchine che le producono possono avere cadenze fino a 1000 pezzi al minuto.

6.4.5.2 Scatole a due pezzi imbutite e stirate (D&I, *drawn and ironed*)

È il tipico barattolo delle bevande gassate, nel quale il corpo scatola e il fondello inferiore costituiscono un pezzo unico. La loro produzione consente un risparmio considerevole di materiale (fino al 35%) e velocità di produzione superiori. Sono realizzate a partire da un disco (generalmente di alluminio, ma oggi anche di banda stagnata) che viene forzato dentro uno stampo a formare una coppetta (*imbutitura*); in questa operazione la forma viene raggiunta senza assottigliamento delle pareti (deformazione-modellaggio del disco nello stampo, senza stiro). La coppetta viene successivamente stirata, anche in più fasi, forzandola attraverso una serie di anelli concentrici a diametro decrescente, che allungano il corpo senza ridurre il diametro interno del barattolo (figura 6.13). Queste operazioni sono svolte in presenza di abbondante lubrificante; dopo accurata pulizia dei contenitori, si procede alla decorazione esterna (in tondo) e al rivestimento interno, mediante tecnica spray, con vernici protettive polimeriche (vedi par. 6.4.7). I barattoli possono essere anche sottoposti a un'operazione di riduzione del diametro della porzione superiore (*necker/flanger*), che permetterà di ridurre la quantità di materiale impiegato nella realizzazione del fondello superiore.

Le cadenze orarie delle linee produttive di questi imballaggi possono raggiungere i 2000 pezzi al minuto. Lo spessore delle pareti risulta molto più sottile del fondo (in genere si passa da 0,3 a 0,1 mm); pertanto questo barattolo non è idoneo a riempimenti a caldo e/o a sterilizzazioni, che ne comporterebbero la deformazione. È invece ideale per bevande pressurizzate, in quanto la pressione interna conferisce consistenza e stabilità di forma a un contenitore dalle pareti molto sottili. Una relativa limitazione nella fabbricazione di questo tipo di barattolo è rappresentata dalle dimensioni finali del contenitore, che presentano un rapporto altezza/diametro sempre a favore della prima dimensione.

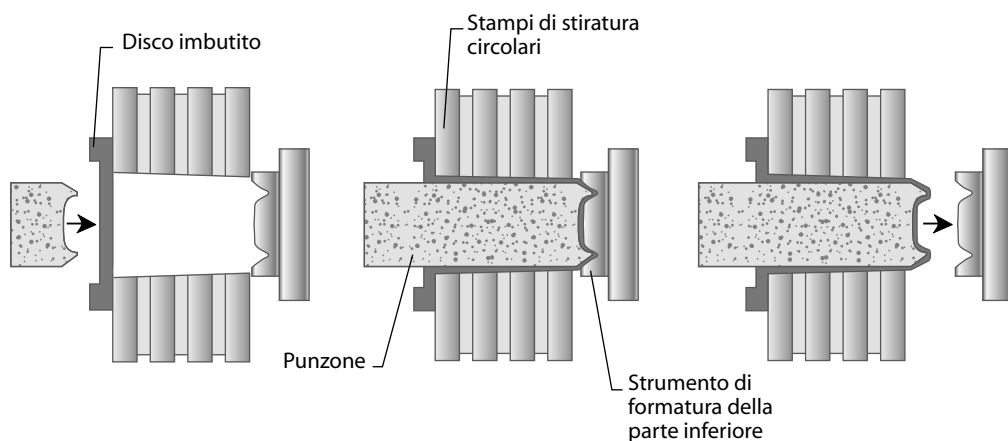


Figura 6.13 Fase di stiro nella fabbricazione di un barattolo a due pezzi imbutito e stirato.

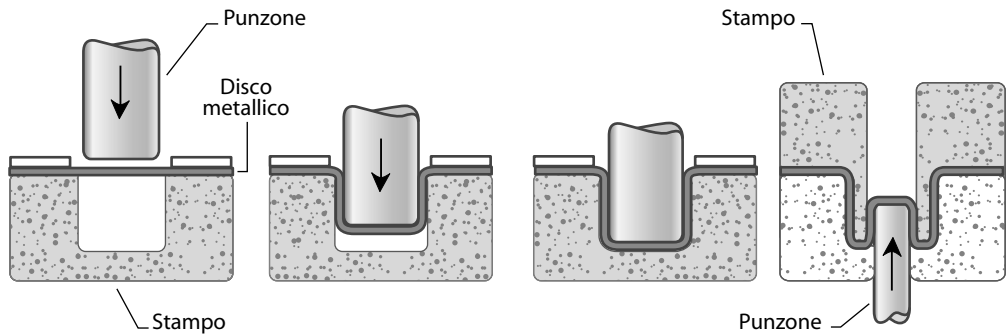


Figura 6.14 Rappresentazione schematica di un'operazione di imbutitura e re-imbutitura.

6.4.5.3 Scatole a due pezzi imbutite e re-imbutite (D&RD, drawn and redrawn)

Un disco (in genere di alluminio, ma anche di banda cromata), preventivamente verniciato su entrambi i lati, viene imbutito in più riprese – anche in direzioni opposte – in stampi differenti, fino ad assumere la forma definitiva senza assottigliamento delle pareti (il cui spessore è mediamente di 0,2 mm), ma con una progressiva riduzione del diametro interno (figura 6.14). Il rapporto altezza/diametro può essere 0,7-1 (per una sola imbutitura), 1,4 (per due imbutiture) e 1,8 (per tre imbutiture). Le operazioni di imbutitura impongono l'uso di stampe esterne e di rivestimenti protettivi interni in grado di assecondare, senza danneggiamenti estetici o funzionali, la deformazione delle pareti. Le cadenze di produzione possono essere di 1000 pezzi al minuto. Le scatole a due pezzi vengono per lo più usate per conserve, sia animali sia vegetali.

6.4.6 Aggraffatura dei fondelli (double seaming)

La tecnica di chiusura del fondello superiore (e anche di quello inferiore, nel caso della scatola a tre pezzi), detta aggraffatura, è la stessa per tutte e tre le principali tipologie di imballaggi metallici. I fondelli, preventivamente laccati, vengono uniti al corpo scatola mediante una serie di pieghe e compressioni che realizzano la sovrapposizione di 5 strati di metallo (3 del fondello e 2 dell'estremità del barattolo), tra i quali è molto spesso interposto del mastice

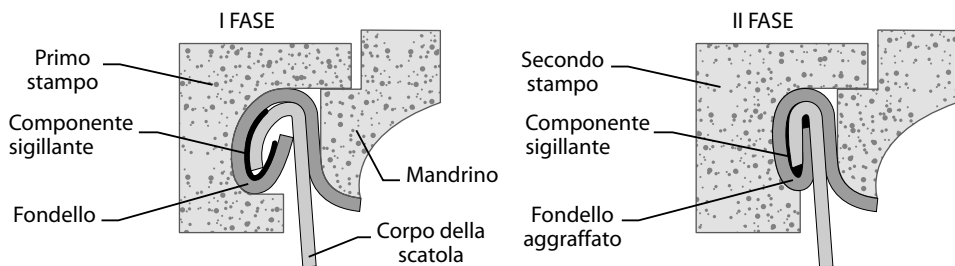


Figura 6.15 Aggraffatura del fondello in una scatola metallica.

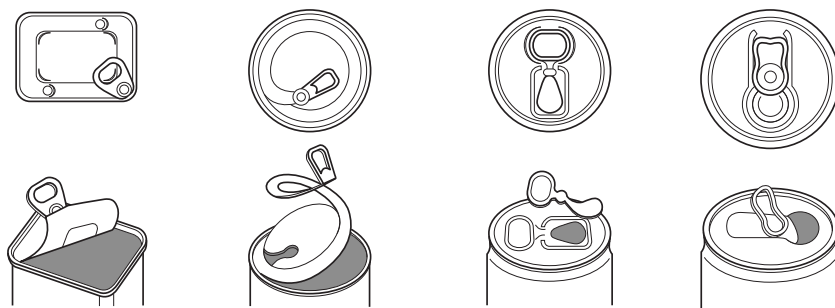


Figura 6.16 Diverse soluzioni di aperture facilitate su scatole metalliche.

plastico che assicura l'ermeticità del contenitore (figura 6.15). L'operazione avviene in due fasi. Nella prima il metallo della flangia della sommità della scatola e quello del fondello vengono spinti contro un utensile sagomato per ripiegare i lamierini a formare la sovrapposizione; nella seconda fase la sovrapposizione viene premuta contro uno stampo diverso per schiacciare i 5 strati di metallo sovrapposti. Le macchine aggraffatrici hanno più di una stazione aggraffante e operano a velocità variabili da 100 a 1000 pezzi al minuto. L'aggraffatura è, ovviamente, fondamentale per garantire ermeticità e sicurezza ad alimenti che vengono conservati a temperatura ambiente per lunghi periodi (conservas) ed è per questo soggetta a rigorosi controlli, da parte sia di chi produce le scatole metalliche sia di chi le utilizza. La conformità dell'aggraffatura, normalmente realizzata con tecniche microscopiche, deve essere accertata nell'ambito dei sistemi di controllo mediante il confronto tra i dati rilevati e le tolleranze riportate nelle specifiche tecniche del prodotto o nella normativa di riferimento.

Frequentemente il fondello superiore è provvisto di un sistema di apertura facilitata (*easy open*); questo si realizza mediante un'incisione parziale del fondello lungo linee definite e diverse a seconda che si tratti di aperture totali o parziali del coperchio (rispettivamente, per alimenti solidi o liquidi, figura 6.16). Le soluzioni adottate sono comunque diverse a seconda che l'imballaggio si trovi in depressione (riempimento a caldo) o in sovrappressione (be-



Figura 6.17 Scatola metallica imbutita con apertura pelabile (*peelable lid*).

vanda carbonatata), che il prodotto sia liquido o solido oppure che si voglia mantenere il dispositivo di apertura vincolato al corpo scatola, per favorire il recupero integrale e il riciclo del metallo. La profondità delle incisioni può interessare anche il 60% dello spessore originale e viene spesso laccata con tecnica spray, per non esporre il metallo puro a fenomeni di corrosione. Una serie di soluzioni di easy open è mostrata in figura 6.16.

I fondelli destinati ai barattoli per conserve, infine, hanno quasi sempre delle nervature che conferiscono maggiore resistenza alla pressione interna che si manifesta in fase di sterilizzazione del prodotto confezionato. La forma più moderna di apertura facilitata per scatole metalliche contenenti prodotti solidi è però rappresentata dai coperchi “pelabili” (*pealable lids*), realizzati con fogli di alluminio, goffrato e laccato con un polimero adesivo. Come mostra la figura 6.17, l’apertura del barattolo è completa, effettuata senza fatica e senza rischio di ferite.

6.4.7 Rivestimenti protettivi interni

Quasi tutte le scatole metalliche sono protette internamente con rivestimenti sintetici, che aumentano l’inerzia del packaging a contatto con alimenti e bevande. Natura e uniformità di questi rivestimenti sono spesso fondamentali per la migliore conservazione dell’alimento, proteggendolo da possibili interazioni con il metallo, probabili in particolare per gli alimenti acidi. Il rivestimento protettivo interno di materiali polimerici sintetici rappresenta, in effetti, il vero contenitore primario di molti alimenti confezionati in imballaggi metallici. Nella maggior parte dei casi la vernice è applicata sul foglio di metallo ancora piano, in grammature che variano da 3 a 9 g m⁻², per spessori tra 4 e 12 μm. Nel caso di barattoli imbutiti e stirati, tuttavia, a causa della grande deformazione che subisce la parete, la vernice deve essere applicata dopo la fabbricazione del corpo scatola. Si usano differenti vernici a base di resine sintetiche, che vengono scelte in funzione delle loro caratteristiche meccaniche (capacità di distendersi senza disuniformità), chimiche (a seconda dell’alimento e del metallo con cui entreranno in contatto) e termiche (se sono previsti trattamenti di sanitizzazione post-confezionamento). Per la loro importanza strategica, molte delle formulazioni utilizzate, ancorché rispondenti ai requisiti previsti dalla normativa vigente (vedi par. 4.3.1), sono coperte da segreto industriale. Le principali resine impiegate sono descritte di seguito.

- A base di componenti gommose naturali (colofonia) e oli semisiccativi. Sono economiche e ancora impiegate per prodotti vegetali (*R enamel*); addizionate di ossido di zinco si dimostrano molto efficaci con alimenti che, per la presenza di amminoacidi solforati, danno luogo al difetto di mazzatura (comparsa di macchie nere). L’ossido di zinco sequestra l’acido solfidrico (H₂S) prodotto dalla decomposizione degli amminoacidi solforati, formando solfuro di zinco e impedendo che la reazione con gli ossidi di stagno conduca alla formazione di macchie nere. Utilizzata per la prima volta con il mais, che dà spesso questi problemi estetici, ha preso il nome di *C enamel*, dall’iniziale della parola inglese *corn*.
- A base di lacche viniliche in solvente. Sono molto flessibili, quindi utilizzate per le scatole stirate, ma poco resistenti al calore, possono essere per questo modificate con altre resine; quando a base di PVC ad alto peso molecolare, sono a volte indicate come “organosol” o “plastisol”. Tendono ad assorbire pigmenti dagli alimenti, ma resistono bene anche a condizioni acide.
- A base di lacche fenoliche (polimerizzazione tra fenolo e formaldeide come resoli e novolacche). Sono molto resistenti al trattamento termico, ai grassi e a condizioni estreme di pH; poco flessibili, non sono utilizzabili per le scatole a due pezzi.

- A base di resine epossidiche, ottenute dalla polimerizzazione tra epiclorigidrina e bisfenolo A. Spesso impiegate in combinazione con altre resine (acriliche), sono tra le più comuni per una somma di buone prestazioni; disponibili anche in forma pigmentata (per nascondere possibili difetti di colorazione) disciolte in solventi organici o acqua. Recentemente hanno sollevato preoccupazioni per il rischio di migrazione di bisfenolo A e di bisfenol diglicidil etere (BADGE) in conserve ittiche sott'olio.
- A base di resine poliestere modificate per l'aggiunta di oli vegetali e di pigmenti bianchi. Molto buona la loro flessibilità, che le rende idonee per le scatole a due pezzi.

Anche le tecniche di applicazione delle resine protettive interne (ma se ne usano anche all'esterno, per proteggere sia il metallo sia la stampa) sono differenti: in solvente (tecnica più comune), allo stato fuso e persino come film laminato. La vernice dispersa in solvente può essere applicata con sistemi di trasferimento tipo stampa a rotocalco (vedi oltre), quando la superficie da proteggere è libera (nella produzione di scatole a tre pezzi), oppure con tecniche spray, nel caso di barattoli a due pezzi. Una fase critica di tale processo è l'evaporazione del solvente, condotta a temperature molto elevate (oltre 200 °C) per 10-15 minuti. Il rischio di un residuo di solvente ha spinto anche verso la produzione di lacche *solvent-less*, polimerizzabili e solidificabili per irraggiamento UV (*UV curing*), usate però soprattutto sulla faccia esterna dei barattoli metallici.

6.5 Corrosione dei metalli

Qualsiasi processo di degradazione di un metallo, a causa dell'interazione con l'ambiente circostante, è definito corrosione. Tali processi avvengono, almeno inizialmente, a livello dell'interfaccia metallo/ambiente; sono pertanto fenomeni superficiali che è possibile contrastare efficacemente modificando la superficie dei materiali.

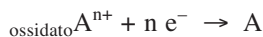
I metalli sono, in genere, piuttosto reattivi e possono essere velocemente ossidati dall'aria e da altre sostanze a prodotti di corrosione incoerenti, solubili e senza alcun utile impiego (ossidi e idrossidi metallici). La loro spiccata vulnerabilità all'ossidazione è spiegata dal fatto che, con poche eccezioni (rame, argento, oro), essi non si trovano in natura allo stato metallico (ridotto) ma sotto forma minerale, in combinazioni molto stabili con ossigeno o zolfo. Per ottenere il metallo puro, liberato dagli ossidi e dalle altre forme di combinazione, è necessaria una notevole quantità di energia e il processo inverso (cioè la corrosione, che avviene con liberazione di equivalente energia) è invece estremamente favorito termodinamicamente.

Il fenomeno di corrosione più comune per i metalli a contatto con gli alimenti è la corrosione elettrochimica, che prevede il trasferimento di elettroni all'interfaccia metallo/ambiente e avviene in soluzione o in mezzo umido.

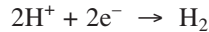
L'ossidazione del metallo comporta la liberazione di elettroni e la formazione di un catione; il luogo dove ciò avviene è detto anodo e la reazione è detta anodica:



Simultaneamente, grazie alla presenza di un mezzo conduttore (un elettrolita), avviene una reazione opposta (catodica), che consuma gli elettroni liberati producendo una nuova specie chimica:



Si completa così la reazione di ossido-riduzione ed è garantita l'uguaglianza tra la corrente anodica e quella catodica. La semireazione catodica più frequente è quella che coinvolge ioni idrogeno (ed è dunque regolata dal pH del mezzo) e porta alla liberazione di idrogeno gassoso:



La rimozione di elettroni dal metallo (ossidazione) e la riduzione della specie ossidata (reazione catodica) sono, ovviamente, fenomeni energetici, correlati alla variazione di energia libera; la loro tendenza ad avvenire può essere espressa dal valore del potenziale E nell'equazione di Gibbs:

$$\Delta G = -nEF \quad (6.1)$$

dove:

ΔG = variazione di energia libera (J mol^{-1})

n = numero di elettroni per mole

E = potenziale (V)

F = costante di Faraday (96493 C mol^{-1})

Quanto più negativa è la variazione di energia libera, tanto più favorito sarà il processo di cui si misura il potenziale. Poiché non è possibile misurare valori assoluti del potenziale elettrico ma solo differenze, è indispensabile avere un valore di riferimento, una reazione a cui assegnare un potenziale nullo che consenta di misurare i valori di ogni altra semireazione; tale riferimento è stato scelto nel potenziale dell'idrogeno gassoso a 1 atm e 25 °C, in equilibrio con ioni idrogeno a pH 0,0. Il potenziale elettrico di ogni reazione di riduzione, misurato in confronto a questo, è rappresentato come E° , è misurato in volt ed è denominato potenziale standard di riduzione. La tabella 6.9 riporta i potenziali standard di riduzione (catodici) di alcune reazioni e rappresenta una parte della cosiddetta serie elettrochimica o serie delle forze elettromotrici. I potenziali (detti anche di elettrodo) sono misurati in riferimento

Tabella 6.9 Potenziali standard di riduzione (catodici) per alcune reazioni di interesse

Reazione di riduzione	E° (V)
$\text{Au}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Au}$	1,692
$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}$	0,799
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,800
$1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	0,400
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$	0,342
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$	0
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pb}$	-0,130
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Sn}$	-1,375
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,250
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,447
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cr}$	-0,744
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Al}$	-1,662

al metallo non ricoperto di ossido e in contatto con una soluzione dei suoi ioni, a una concentrazione di 1 mol kg^{-1} (attività unitaria). Quando la concentrazione degli ioni è diversa da quella unitaria, il potenziale E si calcola, in base all'equazione di Nernst, come:

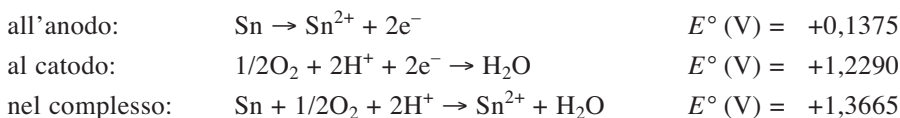
$$E = E^\circ - (RT/nF) \ln (A_{\text{red}}/A_{\text{ox}}) \quad (6.2)$$

dove $A_{\text{red}}/A_{\text{ox}}$ è il rapporto di attività tra le specie ridotta e ossidata di quel metallo.

Quanto maggiore è il potenziale di riduzione, tanto più il corrispondente fenomeno è favorito poiché, in base all'equazione (6.1) darà luogo a un ΔG più negativo. La tendenza a ridursi dell'oro è la più elevata nella tabella 6.9, a dimostrazione dell'inerzia di questo metallo (nobiltà), che in ambiente acquoso non tende a perdere elettroni, quindi a ossidarsi.

Quanto più basso è il potenziale d'elettrodo (più è negativo nella serie catodica), tanto più elevata sarà la tendenza del metallo a cedere i suoi elettroni, quindi più favorita la reazione inversa di ossidazione e quindi la sua corrosione. L'alluminio, che ha un valore molto negativo del potenziale di riduzione, tende facilmente a ossidarsi, passando da metallo ridotto a ione positivo.

Se due metalli diversi sono in contatto elettrochimico, quello con il potenziale di riduzione più basso darà luogo alla reazione anodica (di ionizzazione e dissoluzione del metallo) corrodendosi, l'altro reagirà al catodo depositandosi da ione a metallo puro. Questo può accadere, per esempio, nel caso dell'alluminio a contatto con ioni piombo o rame, dando luogo alla cosiddetta corrosione galvanica. Per tutti i metalli con potenziale negativo, la reazione catodica può essere rappresentata dalla riduzione dello ione idrogeno ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$), e per questo la corrosione è fortemente influenzata dall'acidità, mentre per quelli con potenziale positivo altre reazioni possono compensare la dissoluzione anodica, per esempio, la riduzione dell'ossigeno gassoso ($1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$). Considerando, per esempio, la possibile corrosione dello stagno in ambiente arieggiato e umido, il metallo tenderà a ossidarsi e l'ossigeno a ridursi, infatti:



Si comprende quindi quanto sia importante per l'industria conserviera rimuovere l'aria dai contenitori metallici per evitare fenomeni di corrosione della banda stagnata.

È tuttavia necessario sottolineare che ΔG non misura la velocità del fenomeno, ma la sua tendenza ad avvenire rispetto ad altri fenomeni possibili. La scala dei potenziali standard di riduzione (serie elettrochimica) non è sufficiente per spiegare la velocità della corrosione e il comportamento di tutti i metalli nelle diverse situazioni. Alcuni metalli, come l'alluminio e il cromo, tendono a ricoprirsi di uno strato di ossido o di idrossido che agisce come un film protettivo (passivazione) contro la corrosione. Questo film di passivazione è in genere stabile in un definito intervallo di pH, per cui la stabilità del metallo è in relazione sia al potenziale elettrico sia alla concentrazione di ioni idrogeno (pH). Un modo molto efficace per rappresentare questa situazione è fornito dai diagrammi di Pourbaix (nella figura 6.18 quello relativo all'alluminio), che hanno sui due assi scale di pH e di potenziale elettrico, come è rappresentato in figura. Nella zona di inerzia (o di immunità) la corrosione è inibita sul piano dei potenziali, mentre nella regione di passivazione il fenomeno è impedito dalla presenza

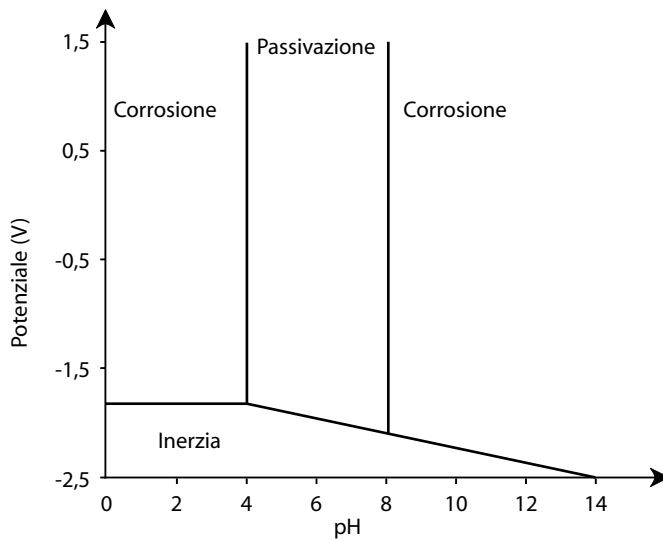


Figura 6.18 Diagramma di Pourbaix per la stabilità dell'alluminio.

dello strato di ossido, che resta compatto sul metallo solo a valori di pH compresi tra 4 e 8; al di sopra e al di sotto di tale intervallo l'ossido si scioglie, scoprendo il metallo e rendendo possibile (per un opportuno potenziale elettrico) il fenomeno corrosivo. In funzione del tipo di ossido formato, è possibile una resistenza maggiore, che scende fino a valori di pH pari a 3,8-3,5.

Gli esercizi di autovalutazione di questo capitolo si trovano a pagina 508

Bibliografia

- DM 18 aprile 2007 n. 76, Ministero della Salute. Regolamento recante la disciplina igienica dei materiali e degli oggetti di alluminio e di leghe di alluminio destinati a venire a contatto con gli alimenti. GU n. 141 del 20.6.2007.
- European Hygienic Engineering & Design Group (EHEDG) (2007) Production and use of food-grade lubricants. *Trends in Food Science & Technology*, 18(Supplement 1): S79-S83.
- Good RH (1988) Recent advances in metal can interior coatings. In: Hotchkiss JH (ed) *Food and Packaging Interactions*. American Chemical Society, Washington DC.
- Gupta VB, Anitha S, Hegde ML et al. (2005) Aluminium in Alzheimer's disease: are we still at a crossroad? *Cell Mol Life Sci*, 62(2): 143-158.
- Kumar CG, Anand SK (1998) Significance of microbial biofilms in food industry: a review. *International Journal of Food Microbiology*, 42(1-2): 9-27.
- Lee DS, Yam KL, Piergiovanni L (2008) *Food Packaging Science and Technology*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 197-239.
- Louis PJ (1999) Food packaging in the next millennium. *Packaging Technology and Science*, 12(1): 1-7.

- Massini R (1994) La scatola di banda stagnata per conserve alimentari: un imballaggio attivo tradizionale. *Atti del Workshop Imballaggio funzionale per una migliore qualità degli alimenti confezionati*. CNR-RAISA 3-4 febbraio 1994, Milano.
- Pfeiffer T (2006) *Study on Microwaveability of Aluminium Foil Packages for European Aluminium Foil Association (EAFA)*. Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung (Fraunhofer IVV) Munich, Germany.
- Piergiovanni L, Fava P, Ciappellano S, Testolin G (1990) Modelling acidic corrosion of aluminum foil in contact with foods. *Packaging Technology and Science*, 3(4): 195-201.
- Robertson GL (1992) *Food Packaging*. Marcel Dekker, New York.
- Simoneau C, Theobald A, Wiltshko D, Anklam E (1999) Estimation of intake of bisphenol-A-diglycidyl-ether (BADGE) from canned fish consumption in Europe and migration survey. *Food Additive & Contaminant*, 16(11): 457-463.
- Talbot D, Talbot J (1998) *Corrosion Science and Technology*. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Thompson GE, Wood GC (1983) *Anodic Films on Aluminium*. London Academic Press, London.
- ToyoSeikan (1999) Current status and prospect of metal containers. *Packpia*, 43(8): 48.
- Turner TA (2001) *Canmaking for Can Fillers*. Sheffield Academic Press, Sheffield.
- Wernik S, Rinner P, Sheasby PG (1987) *The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys*. Finishing Publications, London.

Capitolo 7

Materiali e imballaggi cellulosici

I materiali e gli imballaggi cellulosici destinati al settore del packaging alimentare appartengono a categorie molto ampie ed eterogenee: si va, infatti, dai fogli di carta utilizzati per l'avvolgimento diretto degli alimenti a confezioni flessibili e rigide impiegate come contenitori primari e secondari, nonché a materiali, come il cartone e il cartoncino, utilizzati prevalentemente come imballaggio secondario e terziario e in strutture multistrato. Questi materiali e gli imballaggi da essi derivati non sono certamente accomunati dalle tecnologie di trasformazione, che hanno registrato nel corso degli anni un elevato grado di specializzazione proprio in funzione della destinazione d'uso. Ciò che in realtà accomuna tali materiali è la presenza, nella materia prima impiegata, di fibre di cellulosa. Il mondo vegetale, infatti, rappresenta la fonte principale delle materie prime per la produzione di imballaggi cellulosici; questi, di conseguenza, possono essere considerati a tutti gli effetti risorse rinnovabili, il cui livello di biodegradabilità dipende dagli ingredienti e dal processo di trasformazione utilizzato.

La specie vegetale da cui provengono le fibre di cellulosa è ovviamente il primo livello di diversità che può fortemente influenzare le proprietà finali dell'imballaggio cellulosico. Oggigiorno è possibile reperire diverse fonti di cellulosa di origine industriale e, per questo, economica. Tuttavia, la fonte principale per gli utilizzi nel settore del packaging e della stampa è il legno di conifere (legno morbido) e di piante decidue (legno duro); per tale motivo, in questo capitolo si dedicherà particolare attenzione alle fibre del legno.

Quello cartario è un settore assai composito, che si approvvigiona prevalentemente (circa l'80%) di materie prime di importazione e rifornisce quasi in uguale misura il comparto edi-

Tabella 7.1 Dati italiani relativi ai materiali cellulosici nel settore imballaggio*

	2004	2005	2006	2007
Fatturato (Mln euro)	6.348	6.304	6.495	7.000
Produzione (10 ³ t)	5.169	5.163	5.270	5.303
Esportazione (10 ³ t)	379	444	464	460
Importazione (10 ³ t)	74	100	105	106
Consumo nazionale (10 ³ t)	4.864	4.819	4.911	4.949
Aziende	2.500	2.500	2.450	2.450
Dipendenti	38.200	38.200	38.200	38.200

* Su dati dell'Istituto Italiano Imballaggio, 2008

toriale (quotidiani, riviste, libri ecc.) e quello più direttamente collegato alla produzione di contenitori (cartotecnico) e di carte da avvolgimento o imballaggio. Quest'ultimo comparto, che sempre più si avvale di fibre di recupero, trova nel settore agro-alimentare un'importante area di impiego dei suoi prodotti.

La tabella 7.1 riporta alcuni indicatori economici relativi alla fabbricazione dei principali prodotti, rappresentati da cartone ondulato, cartoncino per astucci, carte per avvolgimento e sacchi di carta.

7.1 Struttura morfologica delle fibre cellulosiche

Le pareti delle cellule vegetali sono caratterizzate da un'elevata rigidità e da uno spessore maggiore rispetto a quello delle cellule animali. Ciò è dovuto all'organizzazione strutturale dei componenti della parete cellulare e, in particolare, della cellulosa, che rappresenta il costituente principale. Le lunghe e sottili molecole di cellulosa, infatti, si organizzano in microfibrille che, a loro volta, si uniscono a formare sottili filamenti che possono avvolgersi gli uni agli altri, andando a costituire strutture che prendono il nome di macrofibrille o fibre. Questa particolare struttura, inoltre, conferisce alla cellulosa una resistenza pari a quella di una lamina di acciaio di uguale spessore. Tali fibre sono responsabili di numerose proprietà dei tessuti vegetali; la compattezza, la resistenza e l'organizzazione strutturale che le caratterizza sono infatti sfruttate dall'industria cartaria. L'impalcatura cellulosica della parete è compenetrata da una matrice di molecole non cellulosiche costituite prevalentemente di emicellulosa e lignina.

L'analisi al microscopio elettronico evidenzia due strati nelle pareti di tutte le cellule vegetali: la lamella mediana, chiamata anche sostanza intercellulare, e la parete primaria. Molte cellule depongono anche uno strato ulteriore, la parete secondaria (figura 7.1).

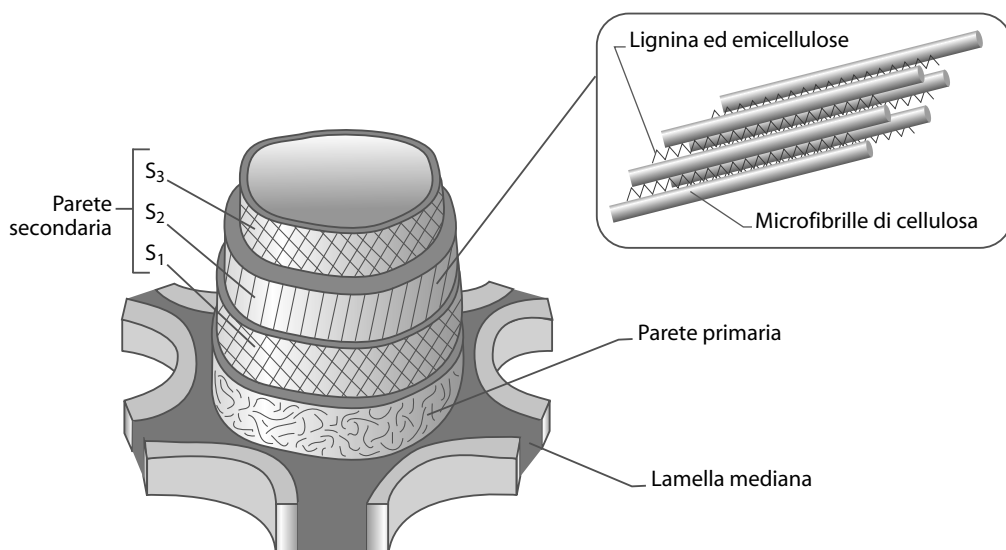


Figura 7.1 Rappresentazione schematica della struttura della parete di una cellula vegetale.

La lamella mediana è composta soprattutto di sostanze pectiche e lignina, che – come si vedrà – deve essere il più possibile allontanata nel processo di produzione della carta. La parete primaria è molto sottile ed è costituita da fibre di cellulosa per metà del suo peso; il resto è rappresentato da emicellulose, sostanze pectiche e glicoproteine. La parete secondaria è a sua volta distinta in tre strati diversi: esterno, mediano e interno, indicati, rispettivamente, con S_1 , S_2 e S_3 . La parete secondaria differisce da quella primaria non tanto per la composizione chimica, quanto per la struttura: infatti è spessa più del doppio e l'orientazione delle sue fibrille di cellulosa è diversa a seconda dello strato. Lo strato S_2 è il più spesso. Le fibrille possono essere disposte parallelamente o perpendicolarmente alla fibra e la loro orientazione può essere misurata attraverso il cosiddetto angolo della fibrilla. Le fibrille allineate con la fibra hanno un angolo minore rispetto a quelle non allineate. In particolare, l'angolo formato dalle fibrille dello strato S_2 influenza le proprietà fisiche delle singole fibre e, quindi, le proprietà del prodotto cellulosico finale.

Al centro della struttura parietale concentrica si trova il lumen, uno stretto canale attraverso il quale scorre la linfa, anch'esso importante per le proprietà del materiale finale. Nel corso del processo produttivo della carta, e in particolare durante la fase di cottura, il lumen può collassare o mantenere la sua forma originale; il foglio che si otterrà sarà compatto e denso nel primo caso e voluminoso e spesso nel secondo.

Infine, la lunghezza e il diametro delle fibre sono di fondamentale importanza per le prestazioni del prodotto finale: quanto più lunghe sono le fibre, tanto più integra sarà la matrice. Infatti i processi di lavorazione chimici o meccanici utilizzati per la produzione di pasta di cellulosa (par. 7.3.2) tendono a danneggiare la fibra. Nei legni cosiddetti morbidi (generalmente provenienti da conifere) le fibre possono raggiungere una lunghezza di 4 mm e un diametro di 30-40 μm . Nei legni duri (generalmente provenienti da latifoglie), invece, la lunghezza delle fibre varia tra 1 e 2 mm e il diametro tra 10 e 40 μm .

7.2 Struttura chimica delle fibre cellulosiche

Dal punto di vista chimico i principali costituenti delle fibre del legno sono cellulosa, emicellulose e lignina. Le proporzioni tra questi costituenti possono variare notevolmente in funzione delle diverse parti del tronco, del tipo di pianta e della stagione. La composizione chimica delle principali tipologie di legno (duro e morbido) è riportata in tabella 7.2.

7.2.1 Lignina

La lignina – ma sarebbe più corretto parlare di polimeri di lignina – è una struttura complessa, non fibrosa, a elevato peso molecolare (10000 dalton) prodotta enzimaticamente nella cellula a opera di precursori. Dal punto di vista chimico il polimero è costituito da differenti acidi e alcoli fenilpropilici (cumarilico, coniferilico e sinapilico) (figura 7.2). Il polimero è quindi il risultato di un ampio numero di combinazioni di siti di polimerizzazione (legami

Tabella 7.2 Composizione chimica dei principali tipi di legno

	Cellulosa (%)	Emicellulose (%)	Lignina (%)
Legno morbido (per esempio, conifera)	41-47	22-32	26-32
Legno duro (per esempio, latifolia)	40-48	28-42	17-26

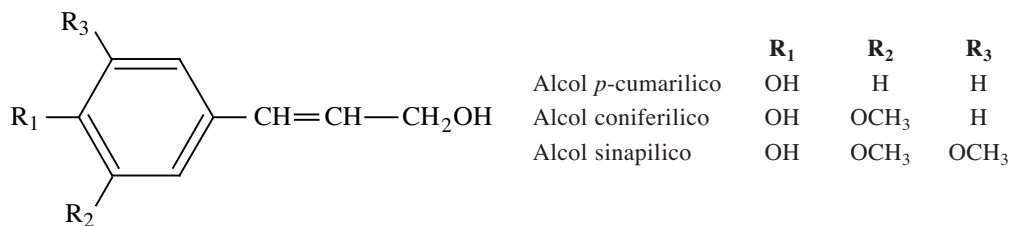


Figura 7.2 Alcol fenilpropilici presenti nella struttura della lignina.

estere, etere e carbonio-carbonio) ed è estremamente ramificato (figura 7.3). Si trova principalmente nelle pareti cellulari, dove svolge un'azione legante; ha infatti la funzione di cementare tra loro le fibre di cellulosa rendendole stabili e resistenti alla pressione. Alla lignina si attribuiscono le proprietà meccaniche e l'idrofobicità del legno.

Nel processo produttivo dei materiali cellulósici, e in particolare della carta, è fondamentale allontanare la lignina, in quanto responsabile della colorazione giallastra che il prodotto finale assume con l'esposizione al sole. La separazione della lignina dalla lamella mediana è relativamente semplice, mentre risulta più difficile eliminare quella che si deposita tra le fibrille. Il diverso trattamento industriale della lignina, e quindi le diverse tecniche per separare le fibre cellulósiche, sono alla base della distinzione tra le tipologie di fibre cartarie.

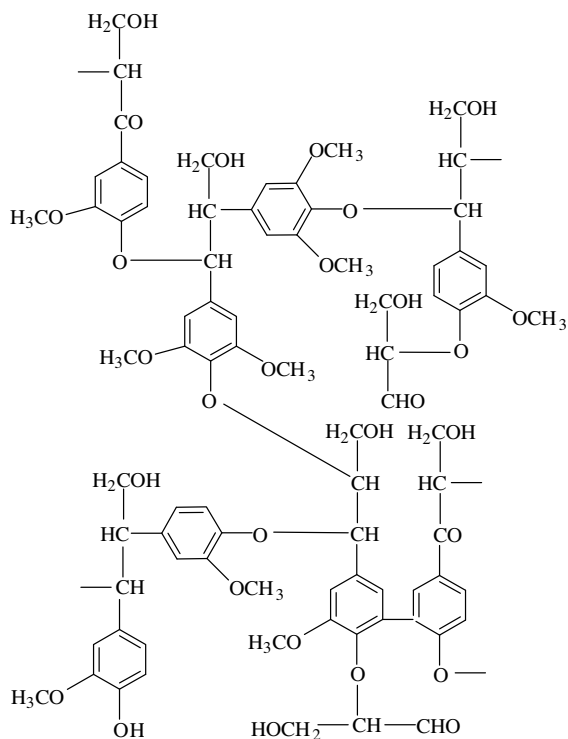


Figura 7.3 Struttura della lignina.

La lignina reagisce con numerosi composti chimici utilizzati nella produzione della carta, causando la formazione di derivati solubili di colore scuro; è quindi necessario ricorrere a operazioni di decolorazione per aumentare il grado di bianco del prodotto finale.

7.2.2 Emicellulose

Con questo termine si intende una miscela di polisaccaridi, soprattutto zuccheri a 5 atomi di carbonio (xilosio e arabinosio) e a 6 atomi di carbonio (galattosio, mannosio e ramnosio). In molti casi la catena principale del polimero (che può essere un omopolimero o un eteropolimero) presenta diramazioni con diverse unità di zuccheri. Le emicellulose sono polimeri più piccoli della cellulosa e sono naturalmente acetilate. L'emicellulosa forma legami idrogeno con la cellulosa e in combinazione con questa funge da materiale strutturale nel legno. Sono noti diversi tipi di emicellulosa: xilani, galattani/arabinolattani e mannani/glucomannani.

Grazie alla loro elevata solubilità in alcali diluiti, le emicellulose possono essere facilmente separate dalla cellulosa nel corso del processo produttivo della polpa di cellulosa. Il residuo di emicellulose è un parametro che viene spesso misurato allo scopo di valutare le caratteristiche della polpa di cellulosa; infatti, quanto maggiore è il contenuto in emicellulose tanto più elevate saranno le forze di tensione e di piegatura. Le emicellulose, inoltre, influenzano la relazione tra carta e acqua, poiché si tratta di composti molto idrofilici. L'aumento di umidità è maggiore nei materiali cellulosici con elevati contenuti in emicellulose, dal momento che queste riducono la cristallinità: più elevato è il grado di cristallinità della carta e più basso è l'assorbimento di acqua. Se la tecnica di produzione prevede l'umidificazione della pasta per incrementare il grado di rigonfiamento (*swelling*), la polpa potrà contenere una maggiore percentuale di emicellulose.

7.2.3 Cellulosa

La cellulosa – il componente più abbondante delle fibre e l'unico con struttura cristallina – è il polimero lineare del β -D(+)-glucopiranosio legato in posizione 1-4 attraverso un legame glucosidico (figura 7.4). Il grado di polimerizzazione (numero di unità fondamentali legate) della cellulosa è dell'ordine di 10^4 , cui può corrispondere un peso molecolare molto elevato (circa $1,62 \times 10^6$ Da).

La struttura rigida e fibrosa tipica delle piante è dovuta al fatto che le molecole di cellulosa disposte tra loro parallelamente possono legarsi con legami idrogeno, dando origine alle cosiddette fibrille di cellulosa che conferiscono la caratteristica consistenza. I legami sono molto stretti quando si formano tra due catene di cellulosa adiacenti (per esempio nelle regio-

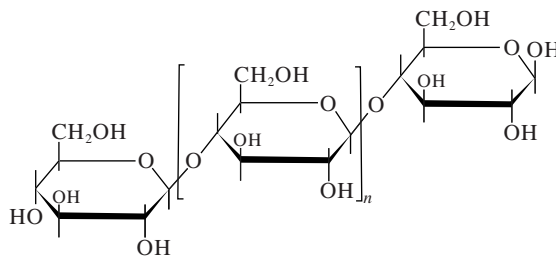


Figura 7.4 Struttura della cellulosa.

ni cristalline della cellulosa pura), mentre tendono a esserlo meno quando tra le catene si interpongono molecole d'acqua. Le proprietà di resistenza meccanica della carta sono dovute in parte a questi legami idrogeno e in parte alla forza delle singole fibre. È però importante sottolineare il fatto che – pur essendo determinanti per le caratteristiche di tenacità del network di fibre – i legami idrogeno tra le catene polimeriche della cellulosa possono non essere sufficienti per conferire particolari doti di resistenza meccanica ai prodotti finali destinati al packaging. Per ottenere tali requisiti, infatti, si aggiungono materiali non fibrosi che tendono a incrementare questi legami.

Anche i legami idrogeno sono influenzati dalla presenza di molecole d'acqua. La relazione tra l'umidità relativa e le proprietà di resistenza meccanica sono piuttosto complesse. La resistenza alla trazione delle fibre, infatti, aumenta all'aumentare dell'umidità relativa: se questa passa dal 10 al 100%, le fibre aumentano il loro grado di plasticità, raddoppiando il loro limite di allungamento. Al contrario, la resistenza alla trazione del network di fibre si riduce quando l'acqua (per valori di umidità relativa crescenti) compete con i siti destinati alla formazione di legami idrogeno tra le fibre. Il risultato è che un foglio di carta umida ha una resistenza alla trazione pari al 5-25% di un foglio di carta ottenuto in condizioni secche.

7.3 Carta e cartone

7.3.1 Materie prime per la produzione di carta e cartone

Il processo produttivo richiede l'impiego di materie prime fibrose (vergini e secondarie), non fibrose, energetiche (energia elettrica, gas naturale e olio combustibile) e acqua (figura 7.5), tanto che l'industria è fortemente vincolata a un'ubicazione nei pressi di fonti idriche e risente pesantemente dei costi energetici. Si stima che per ogni chilo di carta occorrono circa 100 litri di acqua. Gli impianti moderni sono progettati in modo che circa il 90% dell'acqua necessaria venga mantenuto in circuiti chiusi.

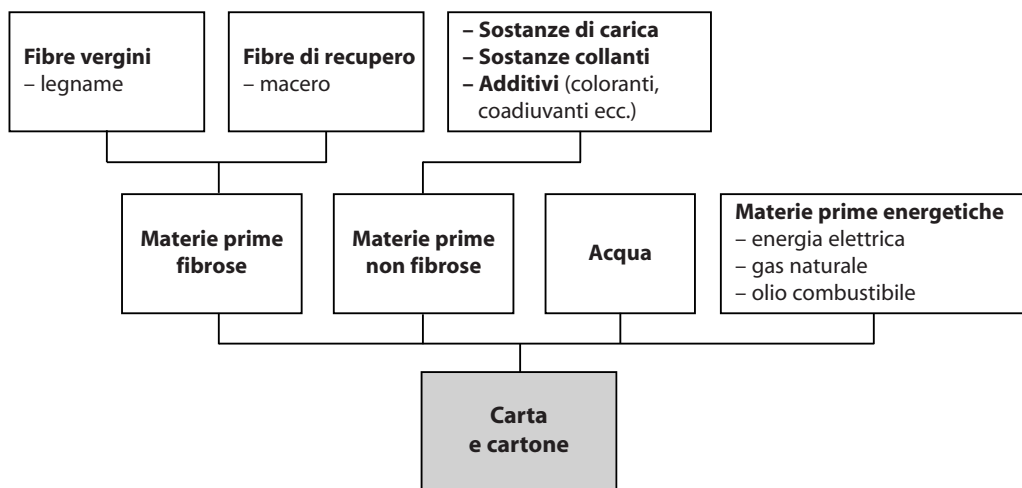


Figura 7.5 Schema relativo alle materie prime utilizzate per la fabbricazione di carta e cartone.

Tabella 7.3 Caratteristiche delle principali fibre cellulosiche utilizzate nella produzione di carta e cartone

Caratteristica	Legno di conifera	Legno di latifoglia
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

Le materie prime fibrose concorrono in misura prevalente alla produzione: rappresentano circa l'80% delle materie prime impiegate e costituiscono "il corpo" della carta e del cartone. Come si è visto, la fibra cellulosica vergine è quella ricavata direttamente dai vegetali; si tratta quindi di una struttura complessa che durante il processo di trasformazione in carta e cartone deve essere sottoposta a diverse operazioni di purificazione e trasformazione.

Per la produzione di carta e cartone, la fibra cellulosica è ricavata quasi esclusivamente da legname di recupero e a basso costo, cioè da scarti di altre produzioni (quali segherie, fabbriche di imballaggi o mobili) e tronchi di piccola pezzatura e comunque non utilizzabili per lavorazioni qualitativamente superiori.

Una parte, seppure minore, delle fibre vergini proviene direttamente da foresta, ossia da sottoprodotti non utilizzabili per altre applicazioni (alberi non adatti alla segazione, cime di piante più grandi ecc.) oppure da piantagioni di alberi a rapida crescita (6-8 anni), messi a dimora proprio per uso industriale.

Le materie prime fibrose che andranno a costituire i diversi tipi di carta e di cartone possono essere distinte sulla base della lunghezza delle fibre cellulosiche. Si distinguono, infatti: fibre lunghe, provenienti in massima parte da legni di conifere (pino, abete, larice), e fibre corte, provenienti da legni di latifoglia (faggio, betulle, eucalipto, pioppo).

In tabella 7.3 sono riportate le caratteristiche del legno di conifera e del legno di latifoglia, tipicamente impiegati nella fabbricazione di carta e cartoni. La diversa combinazione delle fibre, lunghe o corte, delignificate o contenenti ancora lignina, costituisce la differenza macroscopica tra i diversi tipi di carte o cartoni che si possono ottenere.

Le materie prime fibrose secondarie sono ricavate dalla fibra da macero o di recupero, ovvero da materiale cellulosico (carta, cartone ecc.) che è già stato utilizzato per lo scopo per il quale è stato fabbricato e che viene reimmesso nel ciclo produttivo. La cellulosa, infatti, possiede la fondamentale caratteristica di poter essere utilizzata più volte. Per quanto riguarda l'idoneità alimentare, l'utilizzo di fibre provenienti da materiali cartacei di secondo impiego, ovvero "da riciclo" è consentito soltanto per alcuni tipi di prodotti alimentari, i cosiddetti solidi secchi, mentre è vietato per altre tipologie di alimenti.

Le materie prime non fibrose servono a conferire al prodotto le caratteristiche tecnologiche richieste (quali grammatura, spessore, levigatezza, permeabilità, colore, lucentezza, stampabilità e velocità di stabilizzazione dell'inchiostro). Le principali sostanze appartenenti alle materie prime non fibrose e più ampiamente utilizzate sono le seguenti (tabella 7.4).

- *Sostanze di carica.* Si tratta di sostanze inorganiche di varia natura che riempiendo gli spazi compresi tra le fibre, le sostanze di carica consentono di ottenere una superficie chiusa e piana e conferiscono all'impasto fibroso determinate caratteristiche (tra le quali: migliore ricettività all'inchiostro, migliore lisciatura, maggior grado di bianco e maggiore opacità).

Tabella 7.4 Materie prime non fibrose utilizzate nella fabbricazione di carta e cartone

Funzione	Materie prime
Sostanze di carica	Carbonati (di Ca e Na), ossidi (TiO ₂), silicati (talco, caolino), solfati (di Ba e Ca) e solfuri (di Zn)
Sostanze collanti	Colofonia, amido, carbossimetilcellulosa, cere, resine modificate
Coloranti	Coloranti, pigmenti, imbiancanti ottici (sostanze fluorescenti che rendono ingannevolmente più bianco il colore della carta: sono vietate per le carte destinate al contatto con alimenti)
Additivi per resistenza a secco	Amidi, gomme, poliacrilammide, lattici
Additivi per resistenza a umido	Resine urea-formaldeide, melamina-formaldeide, poliammidi
Additivi specifici e coadiuvanti	Ammorbidenti, indurenti, ritardanti di fiamma, biocidi, flocculanti, antischiuma, drenanti

- *Sostanze collanti*. Rientrano in questa categoria tutte le sostanze che conferiscono alla carta impermeabilità ai liquidi e agli inchiostri, rendendola così stampabile; infatti, un foglio di carta “non collato” è generalmente così assorbente da non consentire all'inchiostro una sua permanenza in superficie fino a opportuna asciugatura.

Altre sostanze appartengono alla categoria degli additivi e vengono impiegate per il miglioramento delle condizioni di lavorazione (coadiuvanti) o per l'ottenimento di prestazioni quali la resistenza all'umidità e la resistenza ai grassi di carte e cartoni.

7.3.2 Tecnologie di produzione

La fabbricazione della carta prevede diversi passaggi, descritti nelle pagine seguenti.

7.3.2.1 Preparazione della pasta di carta

L'operazione fondamentale nella preparazione della “pasta di carta” è rappresentata dalla liberazione delle fibre cellulose dalle altre sostanze presenti (soprattutto lignina). Per realizzarla si ricorre a sistemi meccanici, termici o chimici (sia acidi sia basici) e a sistemi misti (tabella 7.5). Le caratteristiche del materiale celluloso finale (in relazione soprattutto al colore e alla resistenza meccanica) dipendono in larga misura dal grado di purezza della cellulosa e dalle dimensioni delle fibre: quanto maggiore è la loro lunghezza, tanto migliori saranno le caratteristiche meccaniche (le carte riciclate presentano fibre corte e deboli a causa dei processi cui vengono sottoposte).

Processo meccanico. Consiste nell'ottenere la pasta di legno a partire da tronchetti o squardi di legno, preventivamente scortecciati, che vengono sminuzzati e sfibrati per mezzo di mole rotanti e abrasive, sotto corrente di acqua. È il metodo più tradizionale e più semplice per ottenere paste cartarie di tinta chiara ma di debole resistenza a causa della rottura delle fibre. Per limitare tale inconveniente, piccoli pezzi di legno possono essere frantumati in un raffinatore a dischi dopo essere stati sottoposti a blando trattamento termico. La pasta di legno che si ottiene in questo modo è di qualità superiore rispetto a quella ottenuta secondo il processo meccanico tradizionale. Le fibre, infatti, parzialmente rammollite dal trattamento

Tabella 7.5 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	Economica, debole, ricca di lignina
Chimico alcalino	50-55	Forte, resistente, scura
Chimico acido	40-50	Meno forte, bianca
Chimico termo-meccanico	85-88	Varie, a seconda dei trattamenti
Semichimico	65-85	Varie, a seconda dei trattamenti

termico si separano più facilmente risultando meno danneggiate. L'ultima fase di produzione consiste nella sbiancatura con perossido di idrogeno (H_2O_2). Le migliori caratteristiche di questo prodotto sono da ricercare nella buona stampabilità e voluminosità, non in quelle meccaniche di lacerazione e resistenza alla rottura. L'aumento della velocità delle macchine continue da carta e da stampa e la generale diminuzione delle grammature, dettata da esigenze di economicità, hanno portato a un rallentamento nell'impiego delle paste meccaniche e a una loro graduale sostituzione con impasti cartari più resistenti.

Processo chimico. La pasta di legno chimica è ottenuta riducendo il legno in trucioli o in fibre e trattandolo successivamente con prodotti chimici che ne asportano la maggior parte della lignina e delle altre sostanze non cellulosiche. Il processo chimico prevede l'impiego di legni di conifere e di latifoglie, dai quali si producono, rispettivamente, paste a fibra lunga e a fibra corta. Dopo essere stato scortecciato e ridotto in pezzetti (chip), il legno viene sottoposto all'attacco di sostanze chimiche in ambiente alcalino o in ambiente acido.

In ambiente alcalino si utilizza soda caustica (processo alla soda) o una soluzione di soda caustica e di solfuro di sodio (Na_2S , processo al solfato). La produzione di paste alla soda prevede la cottura a circa $170^\circ C$ di chips di legno in soluzioni a base di $NaOH$ per tempi lunghi (3-8 ore). I tempi più elevati sono impiegati per ottenere una maggiore delignificazione e sono quindi riservati ai legni di conifera (caratterizzati da un maggior contenuto di lignina). Tale tecnica viene utilizzata prevalentemente negli Stati Uniti, mentre è scarsamente diffusa in Europa. Il processo più utilizzato è quello al solfato, che prevede la cottura dei chips di legno in ambiente alcalino ($NaOH$ e Na_2S) a $170^\circ C$. Per limitare le perdite di zolfo e di sodio nel processo, ai residui di lavorazione costituiti dai prodotti chimici di cottura e dalle sostanze del legno che si sono separate dalle fibre (quali emicellulose e polisaccaridi) si aggiunge solfato di sodio (Na_2SO_4), da cui deriva il nome del processo. Con questo processo si ottengono le paste al solfato o Kraft (in tedesco: forte), che per le elevate caratteristiche meccaniche sono adatte alla fabbricazione degli strati esterni del cartone ondulato, delle carte da imballo e di tutti i tipi di carta per i quali è necessaria una buona resistenza meccanica.

In ambiente acido si utilizza bisolfito di magnesio [$Mg(HSO_3)_2$] come prodotto chimico attivo per la cottura acida (pH 4). Le condizioni di cottura sono variabili in relazione sia ai tempi sia alla temperatura: si possono infatti avere trattamenti che prevedono intervalli di cottura variabili tra 7 e 25 ore e di temperatura tra 120 e $160^\circ C$. La cottura viene effettuata mediante immissione di vapore ad alta temperatura, così da sciogliere tutta la lignina per via chimica e liberare le fibre di cellulosa con un modestissimo lavoro meccanico tramite raffinatori a disco. Le caratteristiche cartarie qualitative della pasta così ottenuta (chiamata pasta al solfito) sono ottime, in termini sia di resistenza meccanica sia di grado di purezza e di bianco raggiungibile.

Processo semichimico. Il ciclo produttivo non si discosta molto da quello descritto per la produzione di cellulosa per via chimica; tuttavia, in questo caso il legno, generalmente sotto forma di trucioli, è dapprima addolcito con mezzi chimici in autoclave e successivamente raffinato meccanicamente. La differenza fondamentale consiste nel fatto che la lignina e le sostanze incrostanti non vengono completamente sciolte, poiché la cottura è solo parziale. In questo modo si ottiene una pasta che contiene ancora una grande quantità di impurità e di materiale legnoso e che, per tali motivi, viene impiegata per la produzione di carte di media qualità destinate alla produzione di carta da giornale e da stampa, cartone ondulato eccetera.

Processo chemitermomeccanico (CTMP) o chemimeccanico (CMP). Le paste chemitermomeccaniche e chemimeccaniche derivano il nome dalla metodologia utilizzata per il trattamento della lignina e delle sostanze incrostanti che cementano le varie fibre e danno corpo e rigidità al contesto legnoso. Fanno parte delle cosiddette paste ad alta resa (85-90% per kg di legno secco). Il legno (sotto forma di chips, scarti o segatura) viene dapprima ridotto allo stato fibroso per azione abrasiva meccanica. Per facilitare la separazione delle fibre di cellulosa, e quindi l'allontanamento della lignina, si possono utilizzare blandi trattamenti termochimici o solo chimici (senza vapore aggiunto).

Le paste chemimeccaniche o chemitermomeccaniche sono usate per la produzione di quasi tutti i tipi di carta e cartoni, dal *tissue* (fazzolettini igienici, asciugatutto, tovaglioli ecc.) alle carte patinate. Le caratteristiche meccaniche (lunghezza di rottura, resistenza alla lacerazione), decisamente elevate per paste ad alta resa, ne consentono impieghi anche massicci.

7.3.2.2 Fase di preparazione degli impasti

Le paste di carta preparate secondo le procedure descritte precedentemente vengono stoccate in depositi fino al loro utilizzo nelle fasi che porteranno alla formazione del prodotto finale. Poiché le materie prime si trovano allo stato secco, la prima operazione da effettuare in cartiera è spappolare il materiale fibroso utilizzando un apposito macchinario, denominato pulper, che ha lo scopo di trasformare il materiale fibroso in fibre allo stato elementare. Il pulper è costituito da una vasca contenente acqua e da una girante che ruota a velocità opportuna; il moto vorticoso creato dalla girante provoca lo sfaldamento delle diverse paste riducendole in fibre elementari che possono essere così pompate negli impianti di lavorazione. Lo schema tipo relativo alla produzione della carta è riportato in figura 7.6.

7.3.2.3 Raffinazione

È l'operazione che consente di ottenere dall'impasto fibroso le peculiarità richieste dall'utilizzatore, che caratterizzano un determinato tipo di carta. Con la raffinazione la fibra viene sottoposta a una serie di sbattimenti e compressioni che consentono all'acqua di imbibirne sempre più le fibrille interne, rendendole via via più plastiche; l'aumentata plasticità consente la formazione di un maggior numero di aree di contatto, e quindi di legami, indispensabili per una buona resistenza e per la formazione del foglio. Per evitare danni alla struttura morfologica e chimico-fisica della fibra, è indispensabile che la fase di raffinazione venga realizzata in condizioni controllate. È necessario, per esempio, evitare che le lame del raffinatoro portino a lacerazioni smodate della parete o ad accorciamenti esagerati della fibra.

L'impasto fibroso raffinato viene riversato in un tino di miscelazione mantenuto continuamente sotto agitazione. Qui sono aggiunte le materie prime non fibrose (additivi, coadiuvanti ecc.) in grado di conferire al prodotto finito specifiche caratteristiche.

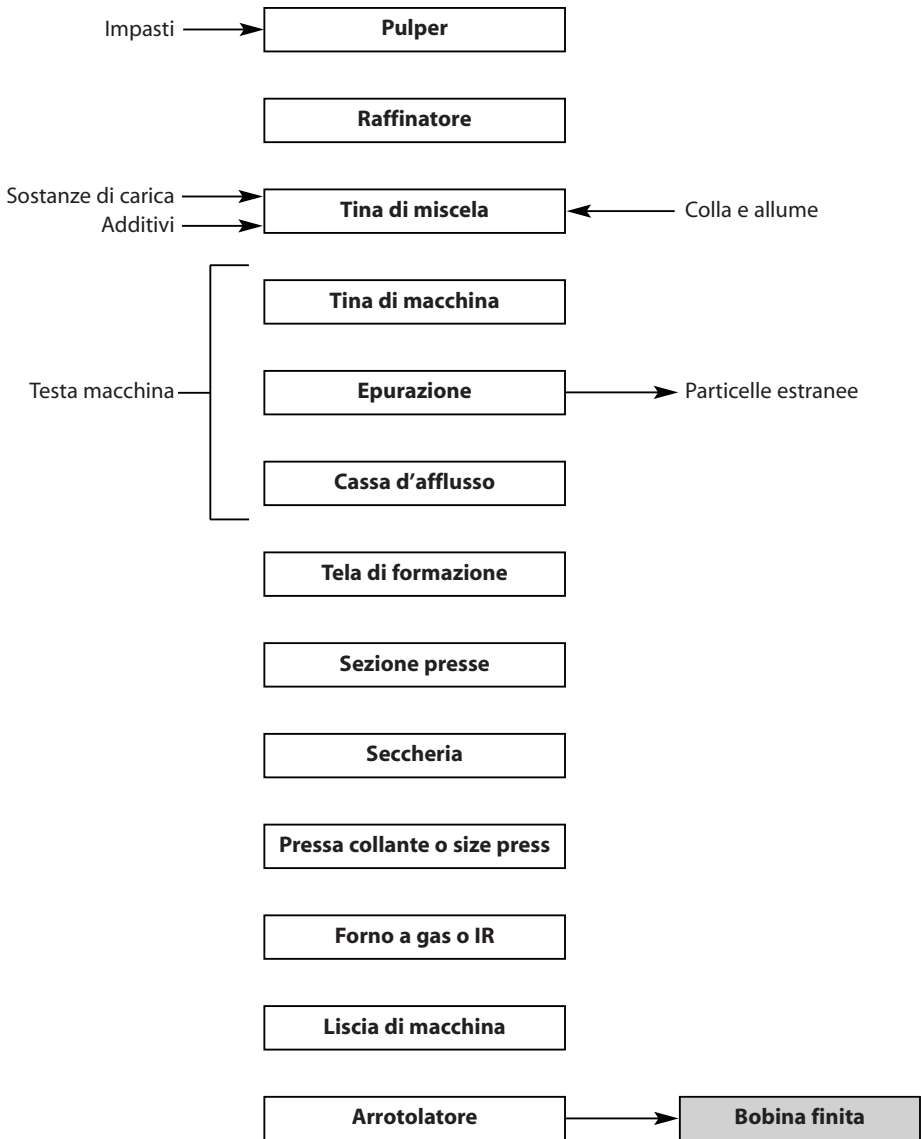


Figura 7.6 Flow sheet di produzione della carta.

7.3.2.4 Testa macchina

L’impasto fibroso proveniente dal tank di miscelazione viene inviato alla cosiddetta “testa macchina”, una porzione dell’impianto che ha la funzione di depurare l’impasto da contaminanti e da aria. Per migliorare la qualità dell’impasto, dopo la fase di epurazione la sospensione fibrosa viene sottoposta a una fase di assortimento, che ha lo scopo di separare dalla pasta gli aggregati fibrosi, che possono creare inconvenienti nelle successive fasi della lavoro.

razione. Il materiale è infine inviato alla cassa d'afflusso, che ha il compito di distribuire uniformemente sulla tela di formazione l'impasto diluito. A questo punto l'impasto, composto dal 98% di acqua e per la restante percentuale da fibre di cellulosa e dagli altri ingredienti, viene avviato verso la macchina continua.

7.3.2.5 Macchina continua a tavola piana

La macchina continua a tavola piana è così definita perché caratterizzata da un ciclo lavorativo continuo: al suo inizio viene immessa in continuazione la pasta e alla sua fine ne esce il foglio di carta.

La macchina continua è fondamentalmente costituita da due parti: la zona umida e la zona secca, che è formata da una lunga sequenza di coppie di cilindri controrrotanti, attraverso i quali viene fatta passare la pasta, e da una serie di nastri trasportatori che provvedono a spostare la pasta da una coppia di cilindri alla seguente (figura 7.7).

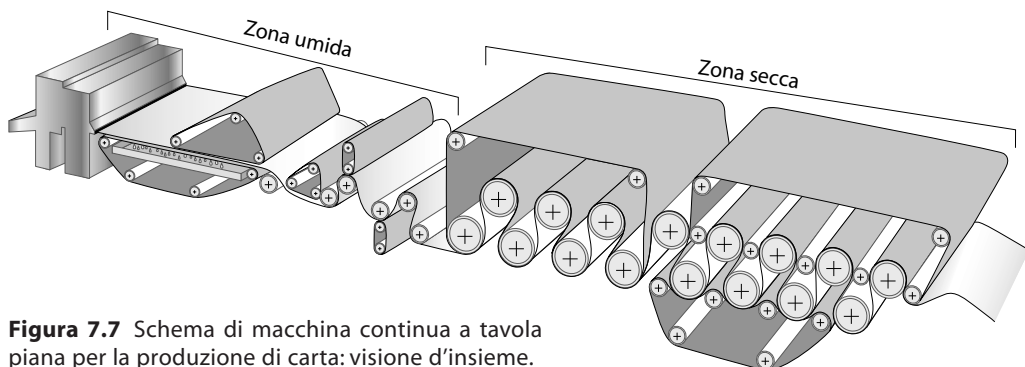


Figura 7.7 Schema di macchina continua a tavola piana per la produzione di carta: visione d'insieme.

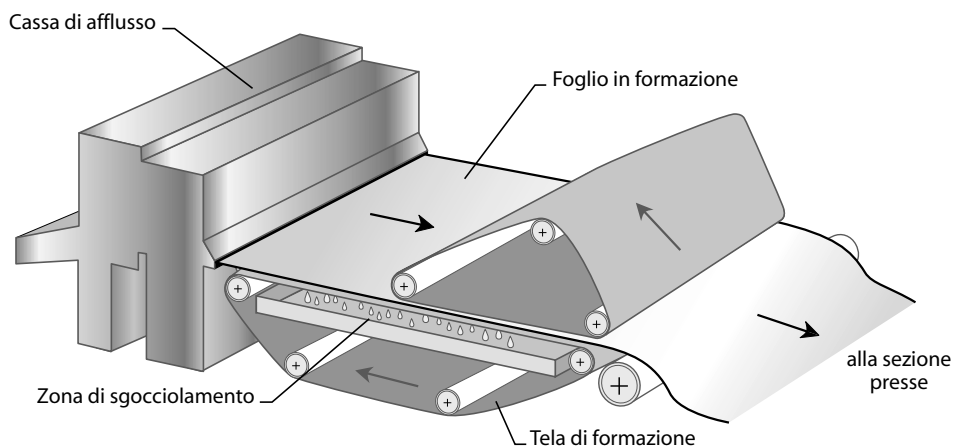


Figura 7.8 Macchina continua: rappresentazione schematica della sezione della tavola piana.

La zona umida della macchina continua inizia con una grande vasca metallica (cassa d'afflusso), nella quale arriva l'impasto fibroso ottenuto dalle fasi precedenti. Tale cassa ha la funzione di distribuire la sospensione sulla tela di formazione (tavola piana) con la massima uniformità e regolarità, evitando la produzione di vortici e schiume, dando origine a una lamina di liquido fluente e costante. La tela di formazione (figura 7.8) è composta da vari elementi drenanti, che consentono di allontanare l'acqua trattenendo le fibre e i componenti dell'impasto. La pasta si distribuisce uniformemente sulla rete a maglie molto fitte della tela e, mentre avanza, perde acqua. In questo modo le fibre si serrano tra loro e iniziano a formare il foglio. Il drenaggio sulla tela filtrante è graduale: dopo il primo tratto della tavola piana, lo strato di fibre (che contiene ancora l'80% di acqua) si distacca dalla rete e passa su un feltro che guida la pasta verso una prima serie di cilindri, che – grazie alle sottostanti cappe aspiranti – privano la pasta della maggior parte dell'acqua.

Dopo i cilindri sgocciolatori seguono i cilindri pressa che, sempre più ravvicinati, hanno lo scopo di ridurre progressivamente lo spessore del foglio in formazione (figura 7.9). Le presse riducono l'umidità del foglio di carta a valori intorno al 62-65%; valori inferiori sono difficilmente raggiungibili.

Il foglio passa successivamente nella batteria essiccatrice o seccheria, costituita da una o più sezioni di cilindri essiccatori, dove viene asciugato completamente (figura 7.10); la funzione della seccheria è, infatti, proprio quella di disidratare il foglio portandolo a un livello di umidità finale del 5% circa. Se non è attuata con determinati accorgimenti, tale operazione può anche essere dannosa per la carta; il foglio deve essere scaldato gradualmente, poiché potrebbero formarsi grinze o ondulazioni permanenti, cioè difficilmente eliminabili.

Infine, i cilindri lisciatori, costituiti da una serie di rulli sovrapposti, hanno la funzione di rendere la superficie del foglio perfettamente liscia, eliminando le rugosità causate dal passaggio sulla rete e attraverso i rulli. All'uscita della macchina continua il foglio giunge all'arrotolatore, che consente di avvolgere il foglio di carta su se stesso creando una grande bobina, larga anche 10 metri e lunga alcuni chilometri.

Una variante del processo finora descritto prevede che l'aggiunta di additivi non avvenga direttamente nell'impasto ma solo dopo la formazione del foglio e la sua uscita dalla secche-

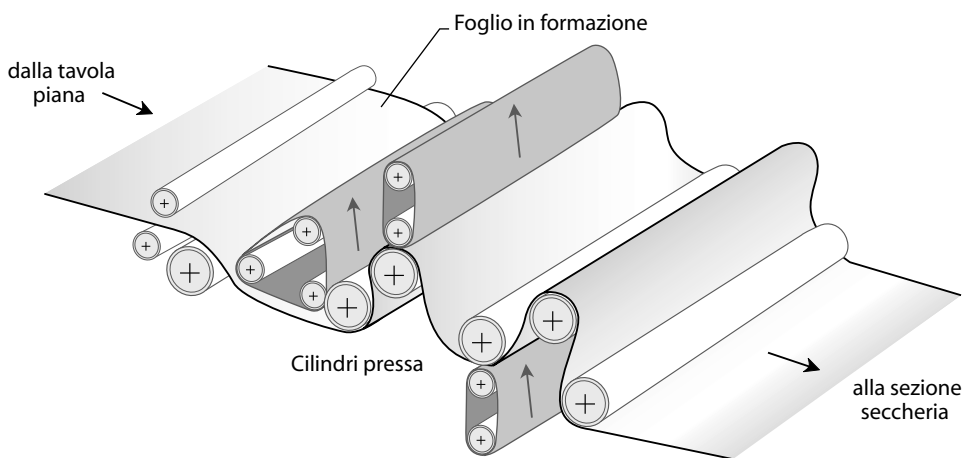


Figura 7.9 Macchina continua: rappresentazione schematica della sezione presse.

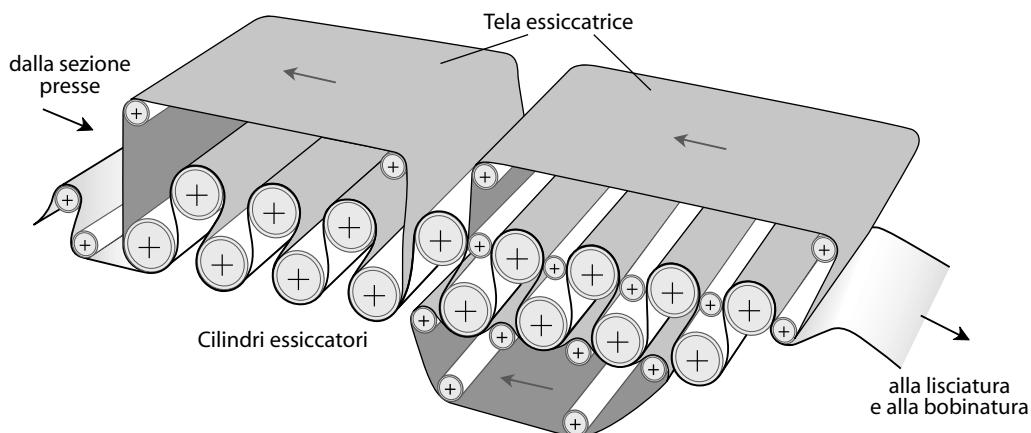


Figura 7.10 Macchina continua: rappresentazione schematica della sezione secceria.

ria. In questo caso il foglio viene fatto passare attraverso una pressa che prende il nome di *size press* o *film press*, a seconda della modalità di aggiunta degli additivi (figura 7.11). Il principio base del funzionamento della *size press* è la formazione di una sorta di pozzetto, passando nel quale la carta viene impregnata completamente con una soluzione acquosa o una sospensione atta a trasmetterle, fino in profondità, colla, carica, colore, patina eccetera, prima di passare nelle presse. È la pressione delle due presse a determinare la quantità di soluzione impregnante da applicare. In uscita dal bagno chimico il foglio passa attraverso due rulli per la spremitura della soluzione in eccesso e, successivamente, in un forno a infrarossi per l'eliminazione dell'acqua. Con il sistema della *film press*, invece, il collante viene predosato sulle presse stesse e poi trasmesso sotto forma di film sul foglio di carta. Con l'utilizzo della *size press* si avrebbe quindi un'ottima ritenzione, che con la *film press* non si riuscirebbe a raggiungere, ma lo svantaggio principale è il fatto di non poter lavorare a elevate velocità. In entrambi i casi, all'uscita della *size press* o della *film press*, la carta passa attraverso i rulli lisciatori e si avvia all'arrotolatore per la creazione della bobina.

Le operazioni di fabbricazione della carta comportano un'orientazione preferenziale delle fibre cellulosiche nel senso longitudinale di fabbricazione; ciò porta a una condizione di

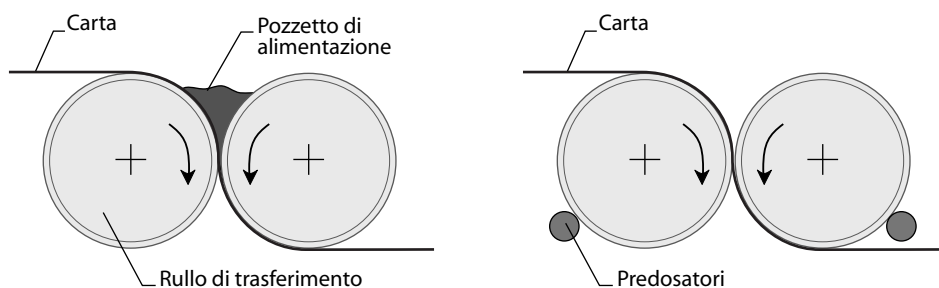


Figura 7.11 Schema di funzionamento della *size press* (a sinistra) e della *film press* (a destra).

Tabella 7.6 Criteri di classificazione dei materiali cellulosici sulla base della grammatura (G)

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)	Spessore (ℓ) $> 0,25$ mm	Norma ASTM (USA)
Paperboard o board	$G > 250$	Norma ISO
Board	$G > 220$; Spessore (ℓ) $> 0,25$ mm	Norma BS (UK)

anisotropia, per la quale il foglio risulta più forte nella direzione di produzione che in quella ortogonale. Un'asimmetria di caratteristiche è riscontrabile anche nella direzione dello spessore del foglio, in conseguenza dell'effetto di deposizione delle fibre. Dopo essiccazione, 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*) deve avere una grammatura di almeno 250 g m^{-2} . Sono in uso, tuttavia, altri criteri di classificazione dei materiali cellulosici; i principali sono elencati in tabella 7.6.

7.3.3 Additivi impiegati nella produzione di carte e cartoni

Come si è visto, la materia prima per la fabbricazione della carta è la cellulosa. Nella pratica, tuttavia, solo alcuni tipi di carta vengono fabbricati esclusivamente con cellulosa. L'industria cartaria ha a disposizione molte varietà di materiali non fibrosi (additivi), largamente impiegati per impartire alla carta proprietà particolari che non si otterrebbero con il solo impiego della cellulosa. Oltre che per il diverso contributo che apportano alla carta, questi prodotti si differenziano per il trattamento di applicazione: superficiale, in massa o mediante patinatura. I più diffusi sono quelli riportati in tabella 7.4, ma la selezione può essere fatta su elenchi più ampi, a seconda delle prestazioni finali che si vogliono ottenere. L'aggiunta di tali materiali è necessaria per ottenere specifiche caratteristiche nella carta finita. L'additivazione, infatti, contribuisce a migliorare diverse proprietà, in particolare:

- conferisce idoneità alla stampa, favorendo anche il risparmio di inchiostro;
- regola l'assorbimento di acqua;
- riduce lo spolvero (cioè la tendenza a rilasciare frammenti di fibra o di cariche minerali per sfregamento);
- migliora la resistenza agli oli e ai grassi;
- incrementa la resistenza meccanica.

Per conferire idrorepellenza si possono aggiungere agenti collanti, come alchilchetene dimero (AKD), o altri agenti sintetici, come lattici. Oltre alle proprietà di idrorepellenza si potrebbero ricercare quelle di oleo-repellenza, dette anche *greaseproof*. A seconda dell'applicazione (fast food, pet food, carte per etichette ecc.), sono disponibili diversi polimeri in grado di conferire il desiderato grado di resistenza agli oli e ai grassi. Per tali proprietà sono noti e ampiamente utilizzati anche prodotti contenenti siliconi e derivati del fluoro.

7.3.4 Carte speciali

Le carte destinate all'avvolgimento o all'imballaggio di alimenti sono, quasi sempre, sottoposte a trattamenti per migliorarne le caratteristiche funzionali, la stampabilità, le proprietà di superficie, la resistenza all'umidità e alle sostanze grasse. Le operazioni effettuate a tal fine possono essere successive alla formazione del rotolo di carta. Classici trattamenti sono la lisciatura su calandra, per ottenere carte monolucide o satinata, e la spalmatura con patine minerali, per carte patinate. Alcuni tipi di carte speciali sono descritti di seguito.

Carta pergamena. Carta di pura cellulosa, resa impermeabile ai grassi e resistente all'umido per trattamento a freddo con acido solforico concentrato (65-70% per 10 s a 10 °C): quando è bagnata è più resistente di 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 pergamene non è "collato" (additivato con agenti collanti) ed è molto soffice e poroso, simile a una carta assorbente.

Carta surrogato pergamena (greaseproof). Carta grassa trasparente o semitrasparente (sfi-brillatura molto accentuata, raffinazione molto prolungata), poco porosa e resistente ai grassi ma non all'umido. Tipo di carta da banco.

Carta pergamin (pergamino). Fortemente calandrata a caldo, ossia pressata tra due cilindri metallici riscaldati che ruotano contrapposti (calandre). Si ottiene una modificazione del contesto fibroso a dare una struttura amorfa quasi trasparente per azione meccanico-termica, che disaggrega il reticolo fibroso (carta oleata). Ne risulta una carta liscia e lucida, semitrasparente, molto utilizzata come carta da banco (per avvolgimenti estemporanei), abbastanza resistente ai grassi e al calore, impiegata anche per realizzare pirottini, sacchetti ecc.

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

Carta umidoresistente. Questa tipologia di carta mantiene una resistenza apprezzabile anche quando è satura d'acqua. La resistenza è ottenuta trattando l'impasto con opportune sostanze, come resine poliammidiche modificate con epichelidrina. È impiegata come carta da banco, per etichette, tovaglioli eccetera.

Carte speciali, trattate con emulsioni fluorurate. Le emulsioni polimeriche fluorurate, dispersibili in acqua, migliorano le caratteristiche di resistenza chimica dei materiali cellulostici (carte, cartoncini, cartoni). Sono diffusi tipi che conferiscono resistenza a oli e grassi e altri che conferiscono resistenza a oli, grassi e tensioattivi e repellenza ad acqua e alcol. In genere sono applicabili come additivi interni o come rivestimenti esterni; vengono utilizzati per imballaggi di snack, margarine, contenitori per fast food, vassoi per prodotti da forno, pet-food, prodotti chimici.

7.3.5 Proprietà della carta

Indubbie caratteristiche positive di questi materiali sono: flessibilità di assemblaggio in contenitori di diverso tipo e forma, costi contenuti, facilità di stampa, leggerezza (densità di 0,7 g cm⁻³ circa), riciclabilità e biodegradabilità.

Per contro, qualsiasi materiale cellulostico ha una 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'umidità (l'acqua dissolve i legami idrogeno che legano una catena di cellulosa all'altra e le fibre tra di loro), debolezza meccanica e facile bio-deteriorabilità.

Come tutti i materiali e gli oggetti destinati al contatto alimentare, anche la carta e il cartone devono rispondere a requisiti di idoneità alimentare. È bene però sottolineare che a livello di Unione Europea per questi materiali non è ancora stata raggiunta una regolamentazione armonizzata; in alcuni Paesi, come Italia, Francia, Belgio, Finlandia e Olanda, vige una normativa nazionale specifica su questi materiali, mentre in Germania vale la raccomandazione dell'Istituto per la Sicurezza dei Consumatori (BfR). In particolare, il DM 21.03.1973 elenca le sostanze autorizzate da impiegare nella fabbricazione di carte e cartoni (liste positive per materie fibrose, sostanze di carica, sostanze ausiliarie, imbiancanti ottici e coadiuvanti tecnologici di lavorazione) e prevede anche la verifica di requisiti di composizione e purezza. La normativa in vigore stabilisce per carta e cartoni i seguenti limiti.

- *Materie prime fibrose*: devono costituire almeno il 75% p/p delle carte e dei cartoni destinati al contatto con alimenti per i quali sono previste prove di migrazione (per esempio alimenti umidi e grassi) e almeno il 60% p/p delle carte e dei cartoni destinati al contatto con alimenti per i quali non sono previste prove di migrazione (per esempio, alimenti secchi come sale, riso e pasta).
- *Sostanze di carica*: devono costituire al massimo il 10% p/p delle carte e dei cartoni destinati al contatto con alimenti per i quali sono previste prove di migrazione e al massimo il 25% p/p delle carte e dei cartoni destinati al contatto con alimenti per i quali non sono previste prove di migrazione.
- *Materie prime non fibrose*: per essere trasformate in carta, tutte le materie fibrose devono essere opportunamente lavorate e additivate con altre sostanze di natura non fibrosa (denominate “ausiliarie” dallo stesso DM), che ai sensi della normativa in vigore devono essere presenti in quantità non superiori al 15% p/p nelle carte e nei cartoni destinati al contatto con alimenti.

Il DM 21.03.73 prevede, inoltre, la verifica di alcuni requisiti di purezza, ossia la quantificazione di sostanze quali policlorobifenili, imbiancanti ottici (se la carta e il cartone sono destinati al contatto con alimenti per i quali sono previste prove di migrazione) e piombo.

7.4 Cartone ondulato

È una struttura realizzata mediante sovrapposizione di più fogli di carta, dei quali almeno uno (detto “onda” o “centro”) è ondulato e almeno un altro (detto “copertina”) è invece teso e incollato al primo. Nel cartone a due onde i fogli di carta sono cinque e la carta interna, compresa tra le due onde, non è più chiamata copertina ma foglio teso (figura 7.12). Le carte che formano la copertina devono avere caratteristiche differenti da quelle utilizzate per l'onda. Nella tabella 7.7 sono riportate le tipologie di carte impiegate nella produzione di cartone ondulato.

Tra le varie tipologie di cartone ondulato la più semplice è certamente la carta ondulata, che si ottiene dall'accoppiamento di una superficie piana con una ondulata. Non essendo rigida, la carta ondulata viene commercializzata in rotoli o bobine e trova impiego nella protezione, mediante avvolgimento, di prodotti con forme irregolari.

Il cartone ondulato vero e proprio, invece, è costituito da due superfici di carta piana o tesa, inframezzate da una superficie ondulata; le tre superfici sono tenute insieme da apposito collante. Questa tipologia è denominata cartone a onda semplice o a una sola onda. Una struttura leggermente più complessa è il cartone a doppia onda o doppio-doppio. In questo caso le

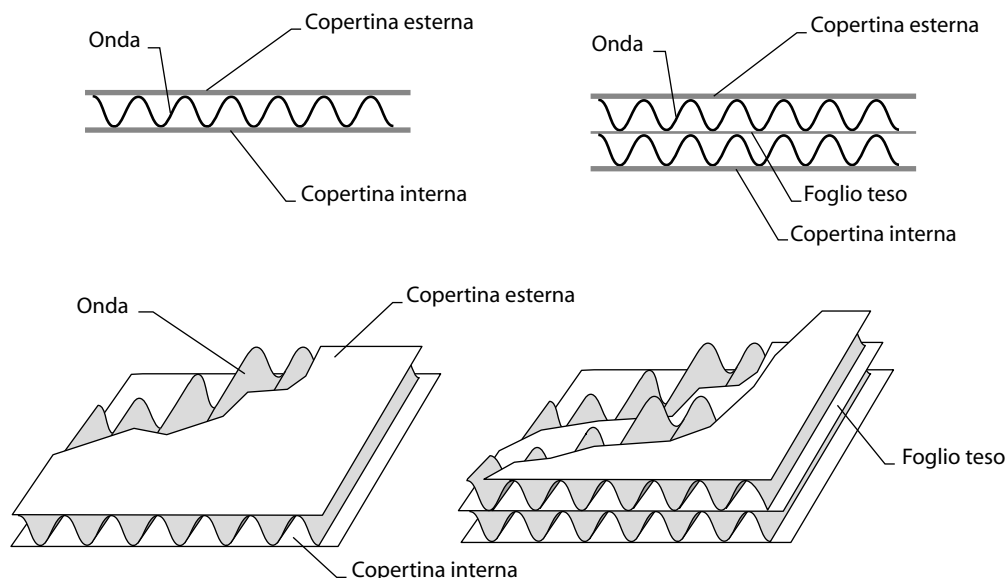


Figura 7.12 Struttura di cartone ondulato a una e a due onde.

Tabella 7.7 Tipologie di carta impiegate per copertine e onde

Carta per copertine $125 < G < 440 \text{ g m}^{-2}$	Simbolo	Descrizione
Kraftliner	K	Da processo alcalino; elevata resistenza meccanica
Liner	L	Da macero; buona resistenza meccanica; realizzata in più strati
Test-liner	T	Da macero; discreta resistenza meccanica; realizzata in più strati
Camoscio	C	Da macero misto di qualità non alta; impiegata esclusivamente come foglio teso all'interno delle ondulazioni; scarse caratteristiche meccaniche
Carta per onde $112 < G < 210 \text{ g m}^{-2}$	Simbolo	Descrizione
Semichimica	S	Da pasta semichimica greggia di latifoglia (60%); buona resistenza meccanica
Medium	M	Da macero di media qualità; caratteristiche meccaniche medio-alte anche per l'aggiunta di amido
Fluting	F	Da macero di bassissima qualità; caratteristiche meccaniche medio-basse
Paglia	P	Da pasta semichimica di paglia; caratteristiche meccaniche bassissime

copertine sono sempre due, quella esterna e quella interna, ma le superfici ondulate diventano due, collegate tra loro da una terza superficie piana, il foglio teso. Molto più complicata risulta invece la produzione del cartone a tripla onda: all'interno delle due superfici piane esterne vi sono tre ondulazioni, unite tra loro da due fogli tesi. Il cartone a tripla onda (noto anche come cartone pesante a tre onde) è destinato a impieghi specifici; è particolarmente adatto a contenere e trasportare oggetti di notevoli dimensioni e peso e – grazie ai costi contenuti e alla possibilità di riciclare il cartone – può talvolta sostituire i tradizionali imballi in legno.

Il cartone ondulato può essere classificato sulla base di alcuni criteri:

- altezza dell'onda;
- numero di onde per metro lineare;
- passo: è la distanza tra la sommità di due onde vicine;
- coefficiente di ondulazione: è un valore, superiore a 1, che indica il numero di metri lineari di carta per onda necessario per ottenere un metro lineare di carta ondulata.

In tabella 7.8 sono riportate le caratteristiche delle diverse tipologie di cartone ondulato in base ai criteri descritti precedentemente.

Per la particolare conformazione che assumono i fogli ondulati e incollati, la struttura del cartone ondulato manifesta una resistenza meccanica elevatissima se comparata alla leggerezza del materiale. In direzione perpendicolare alle onde è massima la resistenza alle sollecitazioni dinamiche (urti e cadute), in quella parallela si ha la massima resistenza alle sollecitazioni statiche (carichi costanti).

In Italia l'industria alimentare utilizza quasi la metà del cartone ondulato prodotto, che ammonta ogni anno a oltre 1 milione di tonnellate. Per la realizzazione del cartone ondulato si utilizzano macchine ondulatori la cui complessità varia in funzione del numero di onde del cartone. Per esempio, per realizzare un cartone a doppia o a tripla onda è necessario disporre in linea con il primo gruppo ondulatorio un secondo gruppo ondulatorio e di conseguenza tutte le altre parti che compongono la macchina (ponte, porta bobine, pre-riscaldatori, pre-condizionatori).

Di seguito sono descritti i principali componenti di una macchina ondulatoria.

- *Pre-riscaldatore*. Serve per eliminare umidità residua dal contesto fibroso e per permettere la perfetta adesione tra l'ondulazione e la copertina durante l'incollaggio. Il nastro di carta viene guidato nei pre-riscaldatori, costituiti da cilindri lisci riscaldati internamente con vapore a 180-190 °C.

Tabella 7.8 Caratteristiche delle diverse tipologie di cartoni ondulati

Tipo di onda	Altezza (mm)	Passo (mm)	Numero di onde/m	Coefficiente di ondulazione
Onda alta (K)	>5,0	14,9	67	–
Onda alta (A)	>4,5	da 8,6 a 9,1	da 110 a 116	da 1,48 a 1,45
Onda media (C)	tra 3,5 e 4,4	da 7,3 a 8,1	da 123 a 137	da 1,41 a 1,45
Onda bassa (B)	tra 2,5 e 3,4	da 6,3 a 6,6	da 152 a 159	da 1,33 a 1,36
Micro-onda (E)	tra 1,2 e 2,4	da 3,2 a 3,4	da 294 a 313	da 1,23 a 1,30
Micro-onda (F)	0,7-0,9	da 2,3 a 2,4	da 417 a 435	–
Micro-onda (G)	0,5-0,6	da 1,8 a 1,9	da 526 a 556	–

- *Pre-condizionatore*. Il passaggio nel pre-condizionatore riguarda solamente la carta che verrà ondulata; questa, infatti, necessita di un'attenta regolazione dell'umidità. Tale operazione è necessaria e di fondamentale importanza, sia per il processo di trasformazione che la carta per onda deve subire sia per il buon incollaggio tra onda e copertina. Un incremento di umidità, infatti, riduce la rigidità, aumenta l'allungamento e diminuisce la tensione interna della carta; inoltre, riducendo la temperatura di rammollimento di lignina ed emicellulosa, determina vantaggi in termini di plasmabilità della carta durante l'ondulazione.
- *Gruppo-ondulatore*. Il passaggio della carta attraverso questo gruppo rappresenta il punto critico dell'intero processo di produzione del cartone ondulato. Il dispositivo è munito di due cilindri sovrapposti, la cui superficie è scanalata in senso parallelo all'asse di rotazione in modo da ottenere il profilo desiderato. I cilindri sono riscaldati con vapore a circa 180 °C. Il movimento rotatorio dei cilindri è simile a quello di ingranaggi: in corrispondenza del punto di contatto tra i due si forma l'ondulazione. La pressione tra i cilindri può essere invece variata in base al tipo di carta utilizzata e alla sua grammatura.
- *Cilindro di pressione*. Preme contro il cilindro ondulatorio inferiore. È riscaldato internamente con vapore a 180 °C circa per facilitare l'incollatura che avviene proprio in corrispondenza di esso. Infatti, un rullo liscio pesca il collante da una vasca e un secondo rullo più piccolo ne dosa lo spessore sulla sommità delle onde; si ha così la definitiva coesione tra la prima copertina e la carta ondulata, che viene trasferita al ponte di immagazzinaggio una volta abbandonato il cilindro di pressione.
- *Incollatore ai piani*. È costituito da una vasca che contiene il collante mantenuto in movimento da un rullo liscio che pesca il collante e da un secondo rullo più piccolo che ne dosa lo spessore. Ha il compito di distribuire uno strato di colla sui risalti delle onde della carta ondulata per l'incollaggio della seconda copertina. Prima che la carta ondulata venga incollata alla seconda copertina, entrambe subiscono un trattamento termico per preparare le superfici a un migliore incollaggio.
- *Piani caldi*. Il cartone ondulato viene essiccato per contatto, facendolo passare su piani lisci, riscaldati con vapore a temperatura compresa tra 120 e 180 °C, posti uno accanto all'altro. La temperatura dei rulli è regolabile in funzione del tipo di cartone prodotto; inoltre, per facilitare l'essiccamento di cartoni pesanti è necessario ridurre la velocità della macchina.

7.5 Cartone teso. Cartoncino patinato

Sebbene non esistano criteri ufficiali di classificazione, nella pratica si definiscono cartoni tesi o cartoncini i materiali cellullosici con grammatura elevata, non ondulati e destinati alla fabbricazione di scatole pieghevoli, astucci e altre forme di confezionamento come bicchieri, coppette e vaschette. In genere tali materiali sono ottenuti con il metodo multigetto, nel quale vengono combinati da 3 a 7 getti di pasta di carta diverse; nei cartoni tesi si distinguono almeno tre strati: copertina (il più esterno, patinato con emulsioni di sostanze inorganiche per offrire un supporto di stampa migliore in quanto non assorbente), intermedio (quasi sempre di materiale riciclato) e retro (cellulosa vergine di primo impiego a contatto con l'alimento). Dal punto di vista produttivo, i tre strati vanno gestiti in modo completamente diverso, avendo grammature, tipi di impasto e peculiarità impiantistiche molto differenti.

Per quanto riguarda la grammatura, quella del retro (che è lo strato più spesso) può variare da 90 a 200 g m⁻², quella della sottocopertina da 22 a 28 g m⁻², mentre quella dello strato più nobile, ossia la copertina, da 40 a 48 g m⁻².

La grande maggioranza dei cartoncini per astucci è del tipo patinato, composto cioè da una parte di sostanza fibrosa e da una patina superficiale esterna ottenuta impiegando una dispersione acquosa di pigmenti (caolino e carbonato di calcio) e adesivi (amidi e lattici sintetici), che garantiscono una buona stampabilità e una presentazione gradevole. La parte fibrosa non è quasi mai omogenea (struttura monogetto), ma è spesso costituita da strati di materiale cellulosico diverso, anche di recupero; il retro, che si trova a contatto con il prodotto, è però sempre di materiale primario, non “bianchito”, per conferire al cartoncino la migliore finitura.

Per applicare sulla superficie della carta uno strato di patina sottile e uniforme sono stati messi a punto diversi procedimenti. Nel procedimento di spalmatura a racla, la patina viene applicata sulla carta in quantità eccedente mediante un rullo o un ugello; subito dopo l'applicazione la patina viene livellata, asportandone l'eccesso, con una lama in acciaio flessibile (racla). La quantità di patina da applicare è determinata dalla viscosità e dal contenuto solido della patina, nonché dalla velocità della macchina, dalla distanza tra la racla e la carta, come pure dalla pressione e dall'angolo della racla. I moderni impianti di spalmatura a racla raggiungono una velocità operativa pari a 2000 m min^{-1} .

Altre tipologie di cartoncino sono realizzate mediante l'unione con altri materiali (film plastici, fogli di alluminio) o trattamenti con resine o additivi per migliorarne le prestazioni; tra i cartoncini accoppiati si considera anche il cosiddetto “microonda”, costituito da un cartoncino patinato incollato a un microndulato, realizzato con una copertina non patinata e un centro con 27 onde per decimetro lineare. Alcune versioni di cartoncino per imballaggi alimentari sono riportate in figura 7.13.

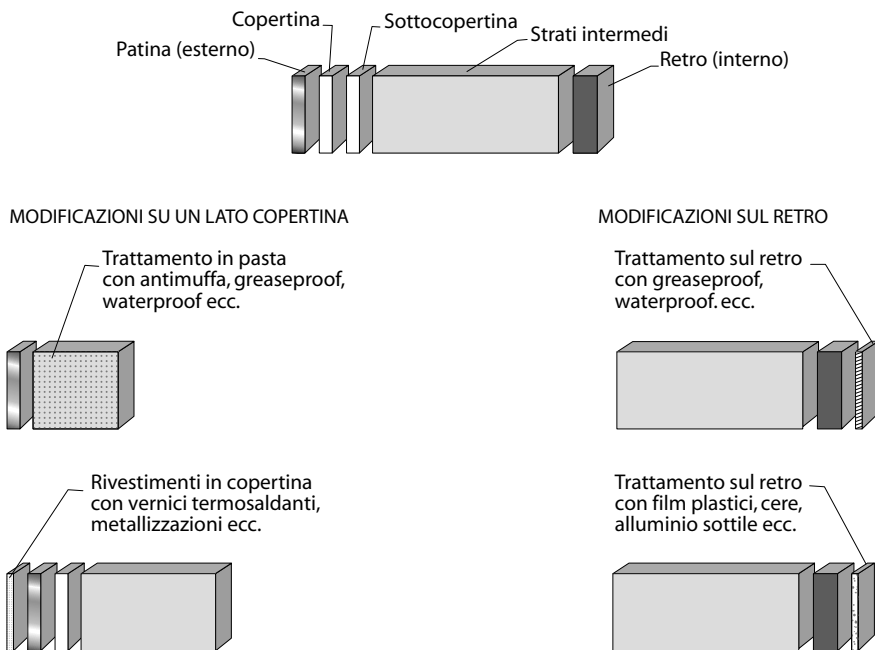


Figura 7.13 Tipologie di cartoncino per imballaggio alimentare.

Per quanto riguarda l' idoneità alimentare, il DM 21.03.1973 fissa limitazioni d'uso per i cartoni multistrato utilizzati nell' imballaggio di alimenti. Secondo l' articolo 27-bis, infatti, i contenitori formati da cartoni multistrato a grammatura minima di 200 g m^{-2} e costituiti da almeno tre strati possono essere utilizzati per l' imballaggio a livello industriale di specifiche categorie di alimenti (camomilla, tè ed erbe infusionali, cereali secchi allo stato originario e sotto forma di farine e semole, cereali tostati, paste alimentari non fresche, sale da cucina ecc.). I requisiti previsti dal decreto si applicano a tutti gli strati del cartoncino; tuttavia, i limiti di migrazione del piombo valgono solo per il retro, cioè per lo strato direttamente a contatto con l' alimento.

7.6 Cellulosa modellata. Polpa di cellulosa

La pasta di carta, materia prima per la produzione di carte e cartoni sulle macchine continue, può anche essere modellata – per formatura, pressatura ed essiccamento – per realizzare imballaggi dalle forme più varie, che si adattano facilmente al prodotto cui sono destinati (come uova, frutta o carne) e hanno un modestissimo impatto ambientale.

Per la produzione di polpa di cellulosa si utilizzano due tecniche principali:

- *processo a iniezione in pressione*, che consente di produrre gli articoli soffiando aria pressurizzata a 0,4 MPa nello stampo contenente la miscela di polpa e acqua; successivamente l' articolo formato viene sottoposto a essiccamento con effetto sterilizzante;
- *processo per aspirazione*, che applica il vuoto per rimuovere l' acqua dall' impasto di cellulosa nello stampo; in questo caso l' articolo che si ottiene avrà un contenuto di umidità maggiore rispetto a quello ottenuto con il metodo precedente e andrà quindi sottoposto a essiccazione.

Il processo a iniezione è più lento del secondo e produce oggetti con superficie meno regolare; per tale motivo, gli oggetti prodotti mediante processo per aspirazione sono più idonei a essere sottoposti alle operazioni di stampa.

Al termine dell' essiccazione, gli oggetti in polpa di cellulosa possono essere sottoposti a una serie di post-trattamenti – come la laminazione, la stampa e il rivestimento – a seconda delle prestazioni richieste dall' utilizzatore finale. La laminazione con sottili film plastici consente, per esempio, di ottenere confezioni *dual ovenable*, ossia in grado di resistere a temperature sia di congelamento sia di cottura in forni tradizionali (massimo $200 \text{ }^\circ\text{C}$) e in forni a microonde.

Le confezioni in cellulosa modellata sono generalmente rigide, presentano spessori variabili (0,2-6 mm) e sono molto leggere (densità $0,2\text{-}1,0 \text{ g cm}^{-3}$). Possono facilmente assorbire shock e vibrazioni e hanno una buona resistenza a stress meccanici. Per tali motivi sono utilizzate in alternativa ai contenitori in polistirene espanso (EPS). La cellulosa modellata è, inoltre, permeabile al vapore acqueo e mostra elevati valori di trasmissione ai gas, oltre che bassi valori di selettività (ossia una simile velocità di permeabilità all' anidride carbonica e all' ossigeno): tali proprietà sono molto utili soprattutto nel confezionamento di prodotti dotati di metabolismo respiratorio come frutta e vegetali. Altri aspetti importanti riguardano il basso costo della materia prima e la possibilità che nella formulazione rientrino materiali riciclati, oltre al fatto che la cellulosa modellata sia, a tutti gli effetti, un materiale facilmente riciclabile.

7.7 Cellophane. Cellulosa rigenerata

La cellulosa rigenerata, più nota con il primo nome commerciale di cellophane, è un materiale sottile e trasparente. Può considerarsi il capostipite delle moderne pellicole plastiche, sebbene se ne differenzi sostanzialmente in quanto non termoplastico. Il grande numero di legami idrogeno tra le catene cellulosiche, infatti, impedisce il tipico comportamento termoplastico delle resine sintetiche e rende il cellophane combustibile. La sua fabbricazione è estremamente complessa e parte da una pasta di legno particolarmente selezionata, che viene posta in un bagno di soda caustica per depolimerizzare la cellulosa; in seguito viene aggiunto del solfuro di carbonio per produrre la cosiddetta “viscosa” (xantogenato di cellulosa), che – purificata e filtrata – viene colata in un bagno di acido solforico nel quale la cellulosa si rigenera sotto forma di polimero lineare le cui macromolecole sono molto ravvicinate. Il film di cellophane è estremamente trasparente, ha buone caratteristiche di rigidità e macchinabilità, è biodegradabile e ha una discreta barriera al passaggio dei gas; per contro, ha un costo elevato, un peso notevole (massa volumica pari a $1,44 \text{ g cm}^{-3}$), non è termosaldabile (non fonde ma brucia) ed è estremamente sensibile all’umidità, che lo deforma e lo rende più permeabile (tabella 7.9). Non viene praticamente mai utilizzato tal quale, ma sempre rivestito con lacche plastiche termosaldabili e impermeabili. Il suo impiego, molto diffuso negli anni Sessanta e Settanta, è oggi in forte declino per la concorrenza delle materie plastiche, in particolare del polipropilene orientato. È ancora molto usato per l’incarto doppio fiocco (caramelle), poiché, al contrario di molte materie plastiche, tiene assai bene la piega (non è elastico).

Nuove regole di produzione e utilizzo per le pellicole di cellulosa rigenerata per alimenti dettate dall’UE sono contenute nella Direttiva 2007/42/CE. In particolare i criteri di applicazione, insieme alle percentuali di sostanze consentite per la loro composizione, sono specificati nel secondo e terzo allegato alla Direttiva, mentre il primo allegato contiene la definizione di pellicola di cellulosa rigenerata. In pratica si tratta di un foglio sottile prodotto a par-

Tabella 7.9 Proprietà caratteristiche delle pellicole di cellophane

Proprietà	Cellophane non rivestito	Cellophane rivestito di PVDC	Cellophane rivestito di nitrocellulosa
Massa volumica (g cm^{-3})	1,5	1,5	1,5
Opacità (%)	3,0	3,5	3,0
Allungamento % longitudinale	16	22	16
Allungamento % trasversale	60	60	60
Resistenza alla tensione:			
– longitudinale (kg inch^{-2})	18.000	18.000	18.000
– trasversale (kg inch^{-2})	8.000	8.000	8.000
Temperatura di saldatura ($^{\circ}\text{C}$)	–	165	170
Permeabilità O_2 50% UR*	45	7,5	30
Permeabilità O_2 95% UR*	750	7,5	150
WVTR**	1.500	7,0	7,5
38 $^{\circ}\text{C}$ 90% ΔUR (25 μm)			

* $\text{cm}^3 \text{ m}^{-2} 24\text{h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ (25 μm)

** $\text{g m}^{-2} 24\text{h}^{-1}$

tire da cellulosa raffinata (ottenuta da legno o cotone non riciclati) alla quale possono essere aggiunte opportune sostanze nella massa o in superficie. L'allegato, inoltre, precisa che possono essere ricoperte su uno o su entrambi i lati. Sostanze non elencate nel secondo allegato possono essere impiegate solo come coloranti (cioè tinture e pigmenti) o come adesivi, purché non ne venga rilevata traccia (con un metodo convalidato) all'interno o sulla superficie dei prodotti alimentari. La Direttiva 2007/42/CE riguarda sia le pellicole che sono parte di un prodotto finito (per esempio, strutture multistrato), sia quelle che costituiscono di per sé un prodotto finito. Per tutelare la salute dei consumatori, la stessa norma vieta il contatto diretto con i prodotti alimentari delle superfici di pellicola di cellulosa rigenerata stampate.

7.8 Buste e sacchetti di carta

Con numerosi tipi di carta – quali carta Kraft avana e sbiancata, carte al solfito e pergamino (glassine) – anche accoppiati con altri materiali non cellulósici, vengono realizzate moltissime confezioni che trovano largo impiego sia nel confezionamento da asporto di alimenti solidi, anche granulari o in polvere, sia nel confezionamento di materie prime e semilavorati in sacchi di grandi dimensioni. Questi semplici imballaggi sono realizzati da macchine automatiche, che provvedono al taglio e all'incollaggio a partire da uno o due fogli del materiale, e si distinguono facilmente per la forma e alcune particolari caratteristiche (figura 7.14). Il sacco o sacchetto piano è la forma più semplice; incollato sul fondo e longitudinalmente, può prevedere soffietti laterali che ne aumentano la capacità e un lembo sporgente dalla sommità (pateletta) che, ripiegato, offre una sorta di chiusura. Sia nella forma con soffietti sia in quella piana, il sacchetto può essere costruito con un fondo (detto quadro) che favorisce l'apertura e il sostentamento; questo tipo è anche detto ad apertura automatica o SOS (*self opening sachet*). Infine può essere dotato di maniglie fustellate (aperture ricavate nei fogli costituenti) o esterne alla confezione (incollate o cucite).

7.9 Astucci pieghevoli

Astucci e scatole pieghevoli rappresentano il principale settore dell'imballaggio prodotto mediante impiego di cartoncino, assorbendo il 60% circa della produzione nazionale di cartone. Il comparto alimentare utilizza circa il 50% delle scatole prodotte, che vengono impiegate, principalmente, per prodotti da forno, paste alimentari, riso, zucchero, dolci e surgelati. Si tratta di confezioni destinate all'imballaggio sia primario sia secondario; nel secondo

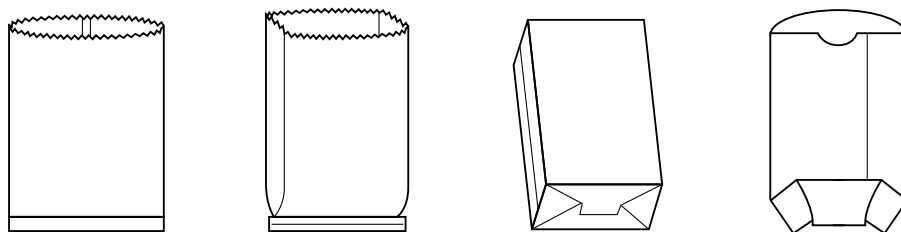


Figura 7.14 Alcune tipologie di buste e sacchetti di carta.

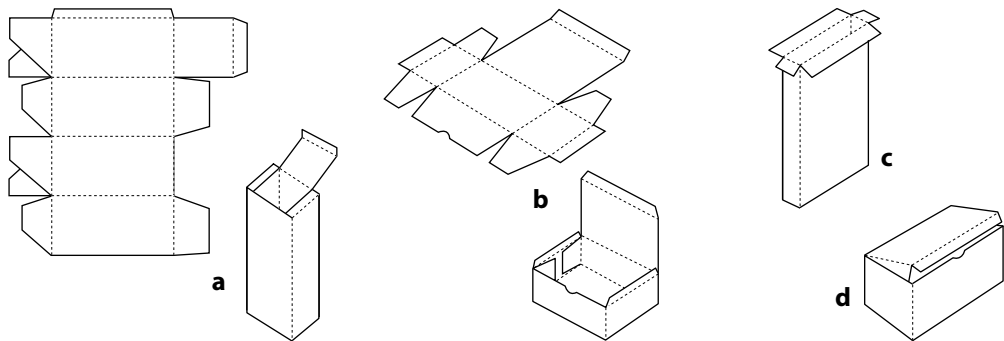


Figura 7.15 Alcune tipologie di astucci e scatole pieghevoli.

caso, al loro interno è contenuta una busta o un sacchetto e raramente si tratta di confezioni chiuse ermeticamente (figura 7.15). In genere i cartoncini impiegati sono del tipo patinato sulla superficie esterna, ma tutte le possibili configurazioni possono essere utilizzate per la lavorazione cartotecnica. Le fasi fondamentali del processo di fabbricazione degli astucci pieghevoli, che parte dal materiale piano in rotoli o fogli, sono la stampa, la fustellatura-cordonatura e la piegatura-incollatura. Quasi tutte le tecniche di stampa (che verranno descritte più avanti) vengono impiegate per decorare i cartoncini, sebbene la stampa offset da foglio e quella rotocalco da bobina siano le più utilizzate.

7.9.1 Fustellatura/cordonatura

In un'unica operazione, realizzata in macchine automatiche dette autoplatine, il foglio di cartoncino viene tagliato in sagome e cordonato lungo le linee di piegatura. La fustella – montata sulla parte mobile di una pressa – effettua sia il taglio sia la cordonatura del cartoncino mediante l'azione di filetti di taglio e di cordonatura che fuoriescono da solchi incisi in una tavola di speciale legno compensato premuta sul cartoncino. I filetti di taglio separano dal foglio le sagome secondo un preciso layout (disposizione della forma stesa sul foglio), che tiene conto del senso della fibra (che deve essere ortogonale alle cordonature longitudinali) e della direzione macchina, per ottimizzare le proprietà meccaniche del futuro contenitore, e tende al migliore utilizzo della superficie minimizzando gli scarti (figura 7.16).

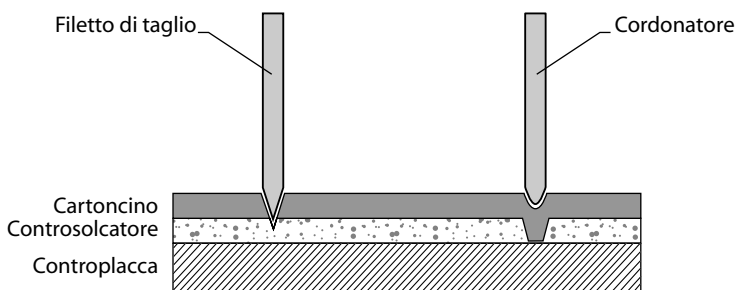


Figura 7.16 Fustellatura e cordonatura di un cartoncino.

I filetti di cordonatura incidono il foglio, comprimendolo ma senza separare le fibre, per ottenere delle linee preferenziali in corrispondenza delle quali il cartoncino possa piegarsi senza spezzarsi o rovinarsi. All'uscita dall'autoplatina, le sagome (prefustellati stesi) vengono impilate e avviate a operazioni di finitura per essere liberate individualmente e ripulite dagli sfridi. Presso l'utilizzatore finale, a partire dai prefustellati stesi, particolari macchine sono in grado di costruire, riempire e chiudere l'astuccio. Nella categoria dei fustellati stesi rientrano anche le fascette per il multi-packaging, largamente impiegate per assemblare bottigliette di birra o bevande, yogurt, conserve ecc. Mediante lavorazioni analoghe, e sempre partendo da un fustellato steso, si producono anche bicchieri di carta (*paper cup*), barattoli di materiale multistrato (*single wrap composite*), vaschette di cartoncino termosaldato (*paper tub*). Una caratteristica comune a queste tre forme di packaging è la finitura del bordo e del fondo (flangiatura e curlingatura), che si realizza per irrigidire il bordo e per consentire, con una tecnica simile all'aggraffatura, il fondello inferiore.

7.9.2 Piegatura/incollatura

Questa operazione è opzionale e viene eseguita solo se il fine della lavorazione cartotecnica è produrre l'astuccio preincollato, detto anche a manica o astuccio tubolare. Nelle "piega-incollatrici" lineari (che possono raggiungere cadenze di 80000 pezzi/h) il fustellato viene disimpilato, sottoposto a prerottura delle cordonature (per ridurne la resistenza durante la messa in volume dell'astuccio sugli impianti automatici di confezionamento presso l'utilizzatore finale), incollato sul patellino (lembo esterno della sagoma, preposto all'incollaggio), ripiegato e raccolto nuovamente in pila per il confezionamento. Altre operazioni opzionali, preliminari all'incollaggio, sono la finestrazione (per applicazione di film trasparenti) e l'applicazione di maniglie, nastri a strappo o seghetti metallici. Macchine più sofisticate, dotate di particolari dispositivi di piegatura e incollaggio, consentono di realizzare astucci di forma irregolare, scatole a fondo automontante e strutture più complesse (figura 7.17).

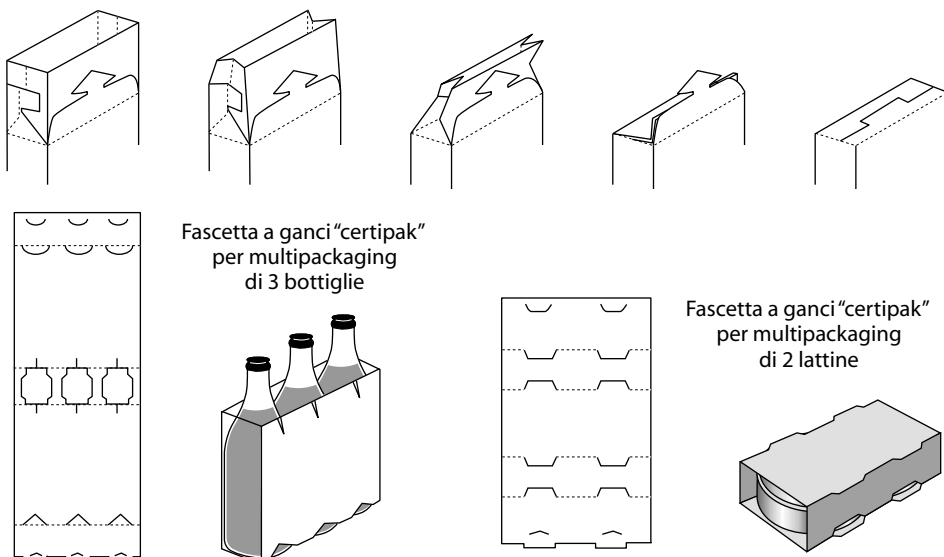


Figura 7.17 Sistemi di piegatura di astucci e fascette.

7.9.3 Tecniche di confezionamento

Possono essere classificate in base al tipo di materiale trattato (prefustellato steso o astuccio preincollato) o alla direzione di riempimento (verticale o orizzontale, figura 7.18). La distinzione in tecniche verticali o orizzontali riguarda in realtà il prodotto da condizionare: per prodotti in polvere o granulari (*free flowing*) sarà ovviamente verticale, mentre per prodotti di forma regolare e volumetria costante sarà orizzontale o *end-load*. La velocità di confezionamento può variare da 20 a 400 pezzi al minuto utilizzando astucci preincollati, mentre sarà ovviamente inferiore impiegando prefustellato steso, poiché prima di caricare il prodotto è necessario realizzare il contenitore. Da fustellato steso si producono vassoi, astucci con coperchio calzante (*hood cover*), particolarmente adatti per il riempimento con prodotti *free flowing*, e sistemi di confezionamento *wrap around*, nei quali la scatola viene formata direttamente intorno al prodotto da confezionare, con un sensibile risparmio di materiale (figura 7.19).

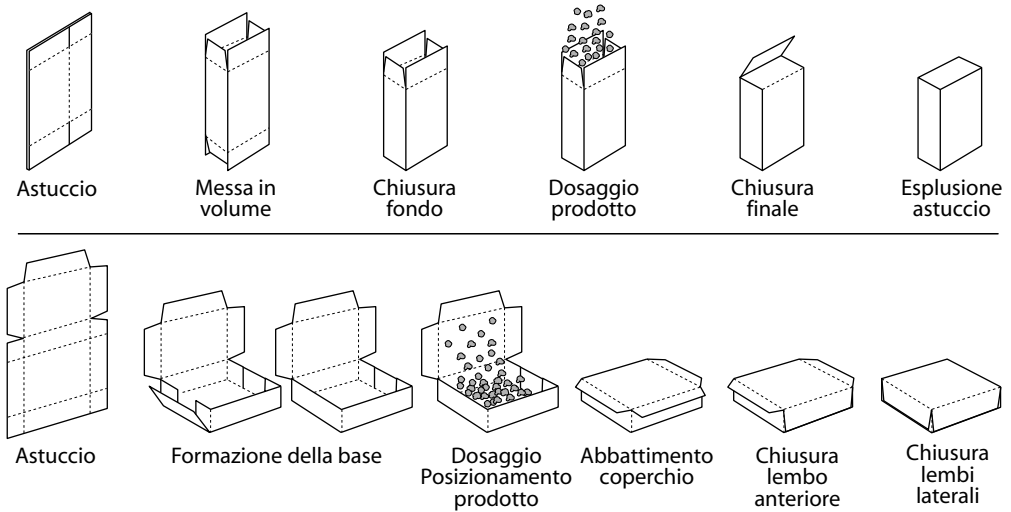


Figura 7.18 Confezionamento verticale (*in alto*) e orizzontale (*in basso*) a partire da astucci pieghevoli.

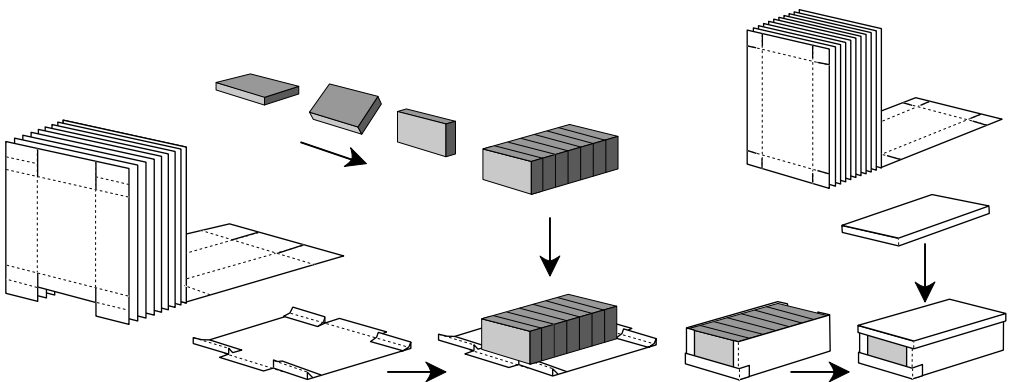


Figura 7.19 Sistema di riempimento *wrap around*.

7.10 Scatole di cartone ondulato

I diversi tipi di cartone ondulato sono utilizzati per produrre scatole di forme e dimensioni differenti, ma anche altri utili oggetti di packaging; la figura 7.20 riporta, a titolo d'esempio, alcuni classici formati di imballaggi di cartone ondulato. In alto la tipica scatola (o cassa) detta anche "tipo americano". Costituita generalmente da un solo pezzo, munita di falde superiori e inferiori, cucita o incollata o nastrata sul fondo. Viene fornita stesa, è detta anche scatola "slottata" perché dotata delle caratteristiche slottature, quegli intagli del fustellato (*slots*) che ne consentono la formazione senza sforzi o sollecitazioni. Il secondo formato corrisponde alle cosiddette "scatole pieghevoli", contenitori e vassoi formati normalmente dalla piegatura di un fustellato di cartone. In basso nella figura, infine, una cassetta per ortofrutta, corrispondente alla tipologia delle "scatole incollate e pronte all'uso", imballaggi incollati già pronti, composti in genere da un pezzo, sono consegnati piegati e sono pronti per l'uso tramite una semplice fase di montaggio apertura.

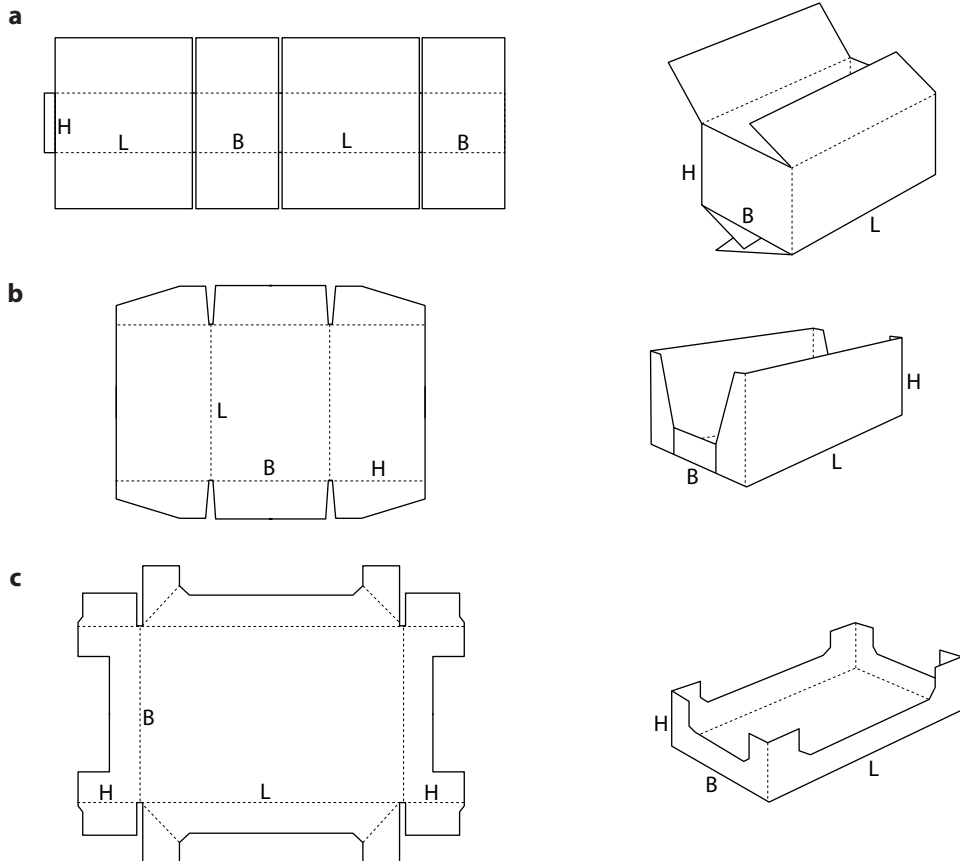


Figura 7.20 Alcune tipologie di imballaggi in cartone ondulato. **a:** scatola (o cassa) "tipo americano"; **b:** scatola pieghevole; **c:** scatola incollata e pronta all'uso.

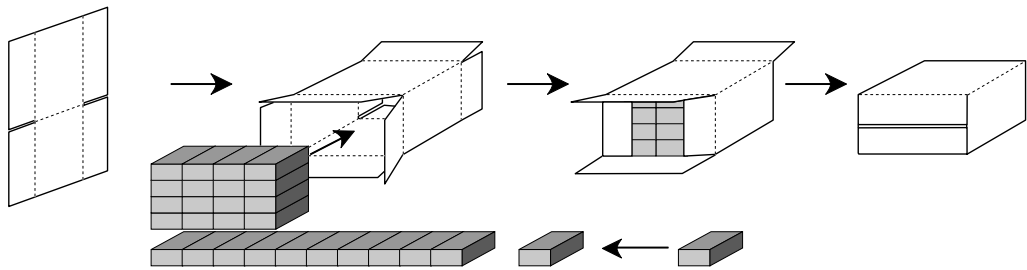


Figura 7.21 Sistema di riempimento di scatole americane (FEFCO 0201).

Le dimensioni di una scatola (lunghezza, L; larghezza, B; altezza, H) vengono di norma riferite al suo interno. Al fine di uniformare la nomenclatura delle scatole in cartone ondulato, la Federazione Europea che raggruppa i produttori di cartone ondulato (FEFCO: European Federation of Corrugated Board Manufacturers) ha assegnato un codice univoco a ogni tipologia di prodotto. Per esempio, la scatola americana è identificata con il codice FEFCO 0201, mentre quella semiamericana con il codice FEFCO 0200.

I sistemi di riempimento delle scatole in cartone ondulato possono essere di vario tipo, a seconda delle dimensioni. Per le scatole americane di grandi dimensioni i sistemi di riempimento partono dal cartone fustellato e preincollato, si sviluppano in orizzontale e prevedono stazioni di incollaggio dei lembi inferiore e superiore (figura 7.21).

Gli esercizi di autovalutazione di questo capitolo si trovano a pagina 512

Bibliografia

- Associazione Italiana fra gli Industriali della Carta, Cartoni e Paste per Carte (Assocarta) (www.assocarta.it).
- Baldi F (2000) *Il processo di produzione delle paste chimiche e il loro trattamento*. 8° Corso di Tecnologia per Tecnici Cartari, edizione 2000/2001. Scuola Interregionale di Tecnologia per Tecnici Cartari (http://www.scuolagrafिकासzeno.com/index.php?option=com_rokdownloads&view=file&id=326:ricerca_baldi).
- Bertoldi L (2001) *La collatura superficiale con applicazione a mezzo size press e film press*. 9° Corso di Tecnologia per Tecnici Cartari, edizione 2001/2002. Scuola Interregionale di Tecnologia per Tecnici Cartari (http://www.scuolagrafिकासzeno.com/index.php?option=com_rokdownloads&view=file&id=348:ricerca_bertoldi).
- Biancolini ME, Brutti C (2003) Numerical and Experimental Investigation of the Strength of Corrugated Board Packages. *Packag Technol Sci*, 16: 47-60.
- Bronovitskii VE, Kalinskaya LL (1973) Oxidation of Lignin in Aqueous Alkaline Solution. *Chemistry of Natural Compounds*, 6(5): 532-535.
- Choi JO, Jitsunari F, Asakawa F et al. (2002) Migration of surrogate contaminants in paper and paper-board into water through polyethylene coating layer. *Food Addit Contam*, 19(2): 1200-1206.
- Cordoano D (2002) *La tavola piana*. 10° Corso di Tecnologia per Tecnici Cartari, edizione 2002/2003. Scuola Interregionale di Tecnologia per Tecnici Cartari (http://www.scuolagrafिकासzeno.com/index.php?option=com_rokdownloads&view=file&id=378:cordoano).

- Di Carlo P (1999) *La produzione del cartone ondulato*. 7° Corso di Tecnologia per tecnici cartari, edizione 1999-2000. Scuola Interregionale di Tecnologia per Tecnici Cartari (http://www.scuolagrafिकासазено.com/index.php?option=com_rokdownloads&view=file&id=294:di_carlo).
- DM 21 Marzo 1973, Ministero della sanità. Disciplina igienica degli imballaggi, recipienti, utensili, destinati a venire in contatto con le sostanze alimentari o con sostanze d'uso personale e successive modifiche e integrazioni. Suppl. ord. alla GU n. 104 del 20.4.1973.
- GIFCO. Gruppo Italiano Fabbriчanti Cartone Ondulato (www.gifco.it).
- Ikeda T, Tomimura Y, Magara K, Hosoya S (1999) Sulfuric acid bleaching of kraft pulp II: behavior of lignin and carbohydrate during sulfuric acid bleaching. *Journal of Wood Science*, 45(4): 75-80.
- Lee DS, Yam K, Piergiovanni L (2008) *Food Packaging Science and Technology*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 243-275.
- Negri E (2006) *Il cartone ondulato e le caratteristiche delle carte per ondulatore*. XIV Corso di Tecnologia per tecnici cartari, edizione 2006-2007. Scuola Interregionale di Tecnologia per Tecnici Cartari (http://www.scuolagrafिकासазено.com/index.php?option=com_rokdownloads&view=file&id=471:negri_emanuele).
- Paine FA, Paine HY (1983) *A Handbook of Food Packaging*. Leonard Hill, Glasgow, pp. 113-121.
- Raven HP, Evert RF, Curtis H (1984) *Biologia delle piante* (4^a ed). Zanichelli, Bologna.
- Regolamento CE 1935/2004 del Parlamento europeo e del Consiglio del 27 ottobre 2004 riguardante i materiali e gli oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari e che abroga le direttive 80/590/CEE e 89/109/CEE. GU L/338 del 13.11.2004.
- Robertson GL (ed) (1993) *Food Packaging. Principles and Practice*. Marcel Dekker, New York, pp. 144-171.
- Rustioni E (2001) *La patinatura della carta*. 9° Corso di Tecnologia per Tecnici Cartari, edizione 2001-2002. Scuola Interregionale di Tecnologia per Tecnici Cartari (http://www.scuolagrafिकासазено.com/index.php?option=com_rokdownloads&view=file&id=356:ricerca_rustioni).
- Soroka W (2003) *Packaging Technology - Fondamenti di Tecnologia dell'Imballaggio*. Istituto Italiano Imballaggio, Milano.
- Taranto R, Rossi L, Bonaguro G et al. (1997) *Alla scoperta del pianeta carta*. Assocarta.

Capitolo 8

Materiali e imballaggi plastici

8.1 Generalità e dati economico-statistici

Le materie plastiche sono sostanze organiche completamente o parzialmente sintetiche. I loro componenti principali sono composti ad alto peso molecolare (polimeri), le cui molecole sono costituite da un grande numero di unità fondamentali (monomeri), unite da legami chimici diversi ma per lo più di natura covalente. Strutturalmente esse comprendono catene lineari, anche molto aggrovigliate tra loro, o reticoli tridimensionali; sono composte prevalentemente da atomi di carbonio e di idrogeno e, in alcuni casi, di ossigeno, azoto, cloro, silicio o zolfo. Solide allo stato finito, possono essere modellate allo stato fluido almeno una volta. Nel loro insieme costituiscono una famiglia molto numerosa, di centinaia e centinaia di sostanze diverse, sebbene il settore del packaging ne impieghi un numero assai limitato.

Originano dalla distillazione frazionata del greggio, che consente la produzione diretta dei monomeri necessari (etilene, propilene, stirene ecc.) o di loro precursori. Dopo la polimeriz-

Tabella 8.1 Polimeri impiegati nella fabbricazione di imballaggi*

Imballaggi	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 (coating)	LDPE, PP, PVDC
Sacchetti	LDPE, PP, HDPE
Sacchi	PVC, LDPE, HDPE

* Per l'interpretazione delle sigle utilizzate per identificare i polimeri si veda il par. 8.5

Tabella 8.2 Dati italiani relativi alle materie plastiche nel settore imballaggio*

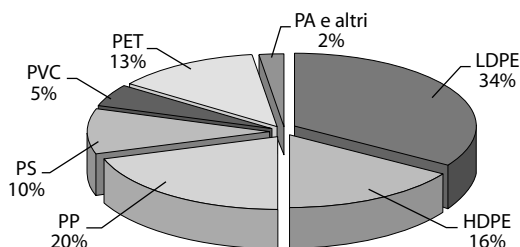
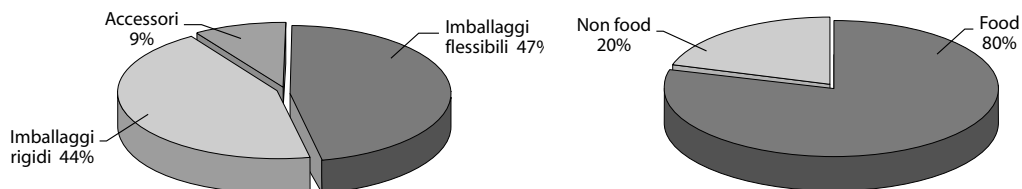
	2004	2005	2006	2007
Fatturato (10 ⁶ euro)	9.492	9.682	9.972	10.500
Produzione (10 ³ t)	3.328	3.347	3.398	3.481
Esportazione (10 ³ t)	1.040	1.021	1.105	1.147
Importazione (10 ³ t)	317	334	357	390
Consumo (10 ³ t)	2.605	2.660	2.651	2.724
Addetti	32.000	32.000	32.000	32.000
Aziende	2.400	2.400	2.400	2.400

* Su dati dell'Istituto Italiano Imballaggio, 2008

zazione segue normalmente il *compounding*, durante il quale al polimero vengono uniti, in una fase di estrusione, additivi, pigmenti e/o cariche per ottenere i pellet, che saranno impiegati per la produzione dei manufatti finali.

Le materie plastiche di sintesi hanno una storia relativamente recente (la produzione industriale delle principali resine risale al decennio 1930-1940); tuttavia in circa mezzo secolo si sono conquistate, come nessun altro materiale, un grande numero di applicazioni diverse (tabella 8.1), sia per il loro basso costo di produzione sia, soprattutto, per la loro versatilità, grazie alla quale le loro prestazioni possono essere molto diversificate attraverso le tecnologie di produzione e di lavorazione.

Il mercato italiano delle materie plastiche per l'imballaggio è particolarmente ricco e in forte espansione da molti anni (tabella 8.2), nonostante il loro uso abbia determinato nume-

**Figura 8.1** Ripartizione percentuale delle materie plastiche vergini utilizzate nel packaging.**Figura 8.2** Ripartizione percentuale della produzione italiana di materie plastiche per imballaggio e distribuzione delle materie plastiche tra i settori food e non food. (Su dati dell'Istituto Italiano Imballaggio, 2008)

rose riserve in merito all'impatto ambientale. La produzione riguarda poco meno di dieci resine diverse (figura 8.1), che vengono però trasformate in un grande numero di manufatti molto differenti, descritti nelle parti dedicate ai contenitori. Il settore del food packaging assorbe oltre la metà delle materie plastiche impiegate nell'imballaggio, che sono prevalentemente utilizzate per la realizzazione di imballaggi flessibili (figura 8.2).

8.2 Struttura e proprietà delle materie plastiche

Poiché esistono moltissime materie plastiche diverse, e nuovi polimeri plastici sono sintetizzati continuamente, per indicarle e descriverle si impiegano comunemente vari criteri di classificazione, ai quali è utile fare riferimento. La tabella 8.3 riporta i principali criteri adottati per classificare le materie plastiche, ai quali si farà riferimento nella trattazione che segue.

8.2.1 Natura delle materie prime

Gomma lacca, ambra, guttaperca ed ebanite sono alcuni esempi di polimeri di origine naturale che hanno trovato nel tempo utilissimi impieghi, spesso anche a contatto con gli alimenti. Notevole diffusione hanno avuto (e in parte hanno tuttora) anche materie plastiche ottenute modificando per via chimica alcuni polimeri naturali a dare polimeri parzialmente sintetici, quali galalite (da caseina e formaldeide), parkesite (da nitrato di cellulosa), celluloidi (da nitrato di cellulosa e canfora) e molte altre cellulose modificate (acetato, nitrato, propionato e butirrato di cellulosa). Le materie plastiche che interessano oggi il settore del food packaging sono, tuttavia, quasi esclusivamente di natura totalmente sintetica e di origine petrolchimica, sebbene un crescente interesse si stia concentrando verso i bio-polimeri (polimeri di origine animale, vegetale o microbica, che possono trovare utili applicazioni da soli o in combinazione con quelli sintetici), ai quali è specificamente dedicato il capitolo 9.

8.2.2 Meccanismo di polimerizzazione

Quando il monomero possiede un'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 e a strutture che pos-

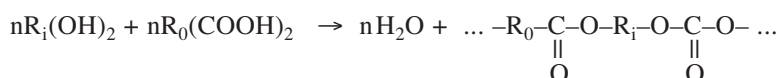
Tabella 8.3 Alcuni criteri di classificazione delle materie plastiche

Criterio di classificazione	Caratteristiche
Natura delle materie prime	Naturali, sintetiche e parzialmente sintetiche
Meccanismo di polimerizzazione	Addizione, condensazione
Tatticità	Polimeri isotattici, atattici, sindiotattici
Peso molecolare	Polimeri mono e polidispersi
Comportamento al calore	Termoplastiche e termoindurenti
Temperatura di transizione vetrosa	Polimeri gommosi e vetrosi
Morfologia	Polimeri amorfi, cristallini, semicristallini
Organizzazione strutturale	Omo e copolimeri, miscele e leghe

sono essere lineari o ramificate. Questo è il meccanismo di polimerizzazione delle più comuni materie plastiche impiegate a contatto con gli alimenti (le poliolefine); la polimerizzazione dell'etilene a dare polietilene avviene secondo lo schema seguente:



I polimeri di *condensazione* sono invece 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 e i poliesteri sono i più classici esempi di polimeri ottenuti per condensazione: nel primo caso un di-acido reagisce con una di-ammina formando acqua e un'ammide dotata di due gruppi funzionali (acido e amminico) capaci di proseguire la polimerizzazione; nel secondo caso un di-acido reagisce con un di-alcol per produrre l'unità monomerica fondamentale, con lo schema di reazione seguente:



8.2.3 Tatticità

La tatticità è la configurazione stereochimica relativa tra atomi di carbonio asimmetrici (detti anche *stereogenici*), che si trovano adiacenti lungo la catena di un polimero. È asimmetrico il carbonio con il doppio legame del propilene o dello stirene, mentre è simmetrico (non dà luogo a tatticità) quello dell'etilene (figura 8.3).

Per i polimeri ottenuti mediante addizione è generalmente possibile un controllo della configurazione stereochimica, e quindi della disposizione spaziale dei residui adiacenti al doppio legame. Se la configurazione 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*, come mostra la figura 8.4 per il polistirene.

La distinzione è particolarmente significativa per il polipropilene (PP) e per il polistirene (PS), in quanto le loro proprietà funzionali possono risultare molto differenti nelle tre forme. Fino alla fine degli anni Cinquanta si riusciva a produrre PP solo nella forma atattica, cui corrisponde, a temperatura ambiente, un liquido viscoso che non ha alcuna utilità, mentre la forma isotattica – che si può oggi produrre grazie ai catalizzatori stereospecifici sviluppati da Giulio Natta (premio Nobel per la chimica nel 1963, assieme al chimico tedesco Karl Ziegler) – è un materiale altamente cristallino, che trova numerose applicazioni. Per il polistirene, invece, la forma sindiotattica permette di raggiungere temperature di distorsione molto più alte della comune forma atattica, consentendo nuove applicazioni.

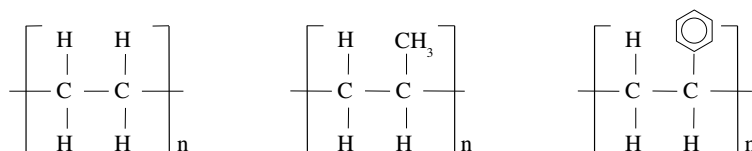


Figura 8.3 Monomeri del polietilene, del polipropilene e del polistirene.

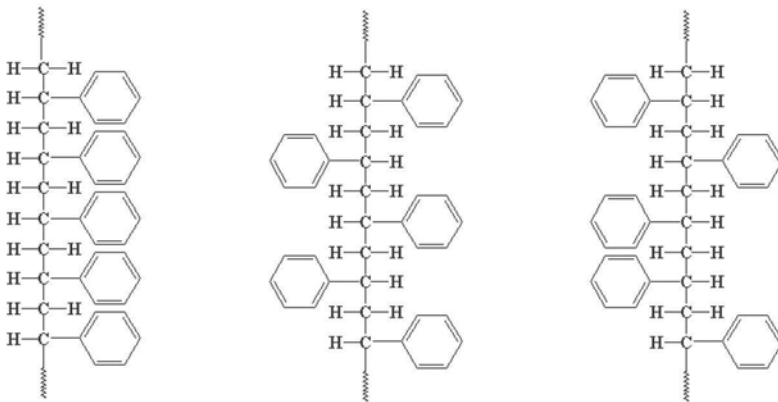


Figura 8.4 Configurazioni isotattiche, sindiotattiche e atattiche per il polistirene.

8.2.4 Peso molecolare

Il numero di unità monomeriche che costituisce una singola macromolecola polimerica è definito *grado di polimerizzazione*; quando tale numero è basso (10-20) il polimero non ha consistenza solida a temperatura ambiente e si presenta in genere liquido; a un grado di polimerizzazione di circa 1000 il polimero è già un solido concreto. Conoscendo la massa e il grado di polimerizzazione del monomero è, ovviamente, possibile stimare il peso molecolare del polimero, quello dei polimeri di interesse varia tra 50 000 e 200 000 Da. Tuttavia, ancorché possibile, è 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, e quindi pesi molecolari, molto variabili. Tutte le caratteristiche finali dei polimeri risultano molto influenzate dalla *distribuzione dei pesi molecolari*, che rappresenta, pertanto, un importante indice di caratterizzazione dei *polimeri polidispersi*. Le frazioni ad alto e altissimo peso molecolare influenzano la viscosità del fuso, la resistenza meccanica e la fragilità allo stato solido (figura 8.5), mentre quelle a basso peso molecolare rendono conto della viscosità e dell'adesività dei polimeri.

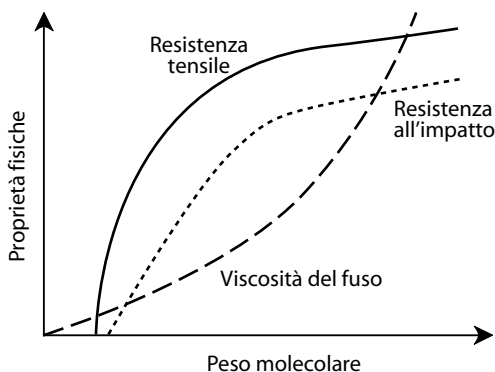


Figura 8.5 Relazione tra alcune proprietà fisiche e peso molecolare dei polimeri.

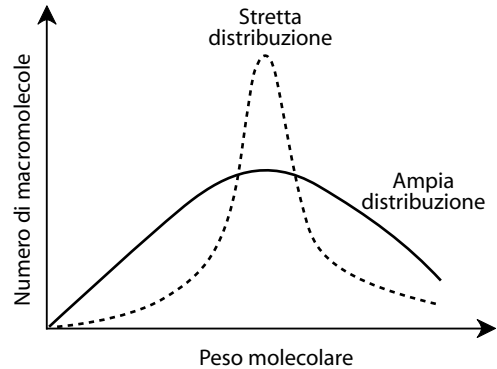


Figura 8.6 Due possibili distribuzioni di pesi molecolari per lo stesso polimero.

Con tecniche cromatografiche è relativamente semplice valutare la distribuzione dei pesi molecolari di un polimero polidisperso (figura 8.6) e, di conseguenza, ricavare importanti parametri di caratterizzazione dei materiali che possono guidare nella scelta di quello più consono, in quanto lo stesso polimero può essere disponibile commercialmente con pesi molecolari diversi e, quindi, con proprietà fisiche differenti.

8.2.5 Comportamento al calore

Consente di distinguere i polimeri termoplastici da quelli termoindurenti. I primi sono caratterizzati da catene polimeriche per lo più lineari, anche ramificate, con strutture cristalline o amorfe (vedi oltre e le figure 8.7a e 8.7c), ma prive di insaturazioni; riscaldati a temperature superiori a quella ambiente, rammolliscono e infine fondono a una temperatura cui corrisponde la massima libertà di movimento per le loro macromolecole. Poiché questo comportamento è reversibile, i polimeri termoplastici possono essere facilmente modellati a caldo e forgiati in forme e dimensioni diverse, ma anche facilmente riciclati. Circa due terzi delle materie plastiche impiegate industrialmente e praticamente tutte quelle utilizzate per l'imballaggio hanno natura termoplastica.

I polimeri termoindurenti sono invece caratterizzati dalla presenza di catene insature e da una struttura reticolare (detta crosslinked, figura 8.7b) che assumono al momento della pro-

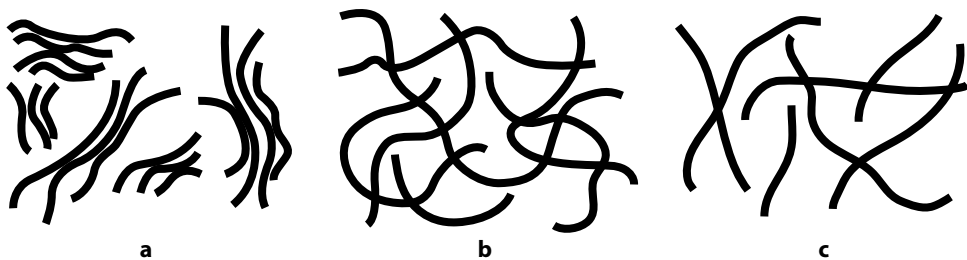


Figura 8.7 **a:** Polimeri termoplastici cristallini: catene disposte a falde e a pacchetto a formare "cristalliti" e "sferuliti". **b:** Polimeri termoindurenti: struttura reticolare, molecole a catena ramificata, amorfe, con estesi legami crociati e numerose insaturazioni. **c:** Polimeri termoplastici amorfi: lunghe catene poco ramificate e disposte casualmente, anche in modo molto aggrovigliato.

duzione; un eventuale successivo riscaldamento avrebbe l'effetto di rompere i legami crociati che ne stabilizzano la struttura, provocandone un'alterazione irreversibile. I polimeri termoidurenti sono, in genere, molto più rigidi e robusti di quelli termoplastici; i loro impieghi nel settore del packaging sono rari e si limitano ad alcuni accessori di chiusura, ad alcuni adesivi e a lacche di protezione interna delle scatole metalliche (resine fenoliche ed epossidiche, vedi par. 6.4.7). I legami crociati (crosslinking, reticolazione) possono essere indotti da radiazioni UV o comunque da radiazioni elettromagnetiche a energia medio alta e, occasionalmente, anche su polimeri termoplastici per modificarne la struttura e migliorarne alcune proprietà.

8.2.6 Temperatura di transizione vetrosa

Numerose caratteristiche fisiche e chimico-fisiche dei polimeri dipendono dalla temperatura e in particolare da quella di transizione vetrosa, T_g (par. 3.2.6 e figura 8.8). Quando si trovano a temperature inferiori alla T_g i polimeri presentano un comportamento definito vetroso, al quale corrispondono, in genere, bassa permeabilità ed elevata fragilità; a temperature superiori alla T_g si trovano allo stato cosiddetto gommoso e possiedono maggiore velocità di diffusione e maggiore tenacità. La T_g è determinata dalla forza dei legami intermolecolari e dalla flessibilità e dalla lunghezza delle catene; in relazione alla temperatura ambiente, consente di definire le materie plastiche come gommosi o vetrosi e di spiegarne molti comportamenti.

Le materie plastiche che a temperatura ambiente si trovano al di sopra della T_g hanno comportamento gommoso, cui corrisponde generalmente una maggiore permeabilità ai gas e una più agevole lavorabilità; quelle che si trovano al di sotto della T_g esprimono coefficienti di diffusione e di permeabilità inferiori e migliori proprietà di resistenza meccanica. Tra le materie plastiche utilizzate nei materiali di food packaging si incontrano polimeri sia gommosi sia vetrosi (tabella 8.4), a volte combinati insieme in strutture composite (per esempio, polietilene/poliammide).

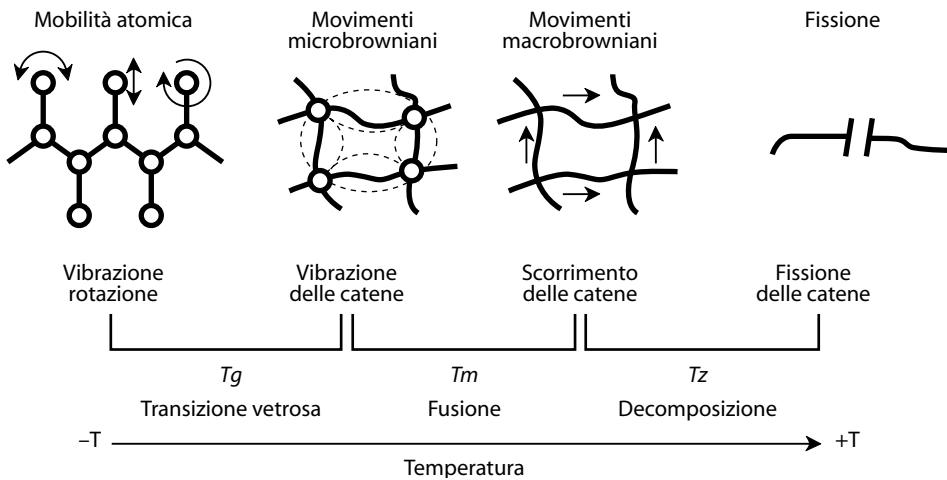


Figura 8.8 Mobilità termica delle macromolecole polimeriche in funzione della temperatura.

Tabella 8.4 Temperature di fusione e di transizione vetrosa delle materie plastiche più comunemente utilizzate nel packaging (valori indicativi)

Materiale	T fusione (°C)	T transizione vetrosa (°C)
Poliacrilonitrile	317	104
Polietilentereftalato	265	69
Poliammide (Nylon 6.6)	260	50
Policarbonato	220	150
Polivinilcloruro	212	87
Polipropilene	176	-20
Polietilene ad alta densità	137	-125
Polimetilmetacrilato (Plexiglas)	100*	100
Polietilene a bassa densità	110	-25
Polistirene atattico	94*	94

* Polimeri completamente amorfi (non hanno una vera temperatura di fusione)

8.2.7 Morfologia

La morfologia delle macromolecole polimeriche consente di distinguere i polimeri cristallini dai polimeri amorfi e semicristallini. Tecniche analitiche diverse, quali la diffrazione a raggi X e la calorimetria a scansione differenziale, consentono di riconoscere facilmente la morfologia dei polimeri. 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 (rallentandola) o intervenendo con appositi promotori, molti polimeri termoplastici solidificano in forma parzialmente cristallina per l'allineamento e/o l'impaccamento delle loro macromolecole (figure 8.7 e 8.9). Come mostra la tabella 8.5, lo stato cristallino influenza numerose proprietà fisiche delle materie plastiche; pertanto è essenziale poter controllare il grado di cristallinità in fase di produzione. Il polietilene ad alta densità (HDPE) può avere cristallinità variabile tra il 65 e il 90%; quello a bassa densità (LDPE) tra il 45 e il 70%. Le zone del polimero che si organizzano in forma cristallina sono definite *cristalliti*. In alcune materie plastiche i cristalliti inglobano regioni amorphe dando

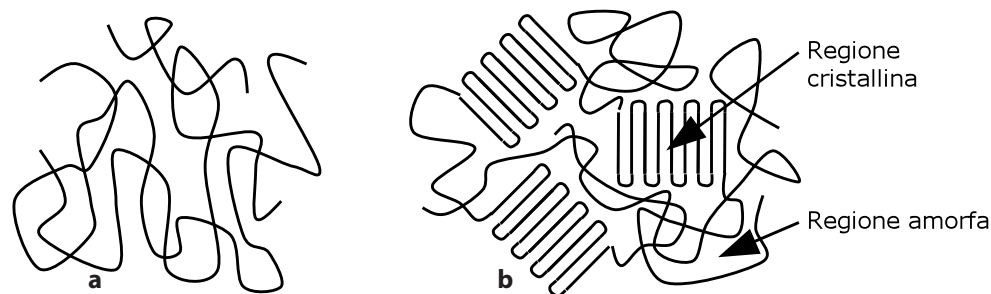


Figura 8.9 Morfologia amorfa (a) e morfologia semicristallina (b); le frecce indicano le regioni che danno luogo a sferuliti.

Tabella 8.5 Proprietà dei polimeri allo stato amorfo e allo stato cristallino

Polimeri amorfi	Polimeri cristallini
Trasparenti	Opachi
Temperatura di fusione non identificabile	Temperatura di fusione specifica
Relativamente deboli e flessibili	Relativamente robusti e fragili
Alta o media permeabilità ai gas	Bassa o media permeabilità ai gas
Moderata resistenza chimica	Buona resistenza chimica
Poche possibilità di intervenire per modificarne le proprietà generali	Molte possibilità di intervenire per modificarne le proprietà generali

luogo a tipiche strutture definite *sferuliti*, le cui dimensioni (alcune centinaia di nanometri di diametro) sono tali da interferire con le radiazioni della luce visibile (diffrazione) producendo la tipica opacità lattiginosa, espressa con il parametro *haze* (vedi par. 3.4.1).

8.2.8 Organizzazione strutturale

Quando i polimeri plastici sono costituiti da un solo tipo di monomero, cioè da un'unica unità fondamentale che si ripete lungo le catene macromolecolari, vengono indicati come *omopolimeri*. I *copolimeri*, invece, sono ottenuti polimerizzando congiuntamente due o più monomeri diversi (comonomeri). Molte poliolefine – i polimeri più comunemente impiegati nel food packaging – sono disponibili in forma di copolimeri; il polipropilene copolimero, per esempio, è prodotto con una miscela di propilene ed etilene. La presenza (controllabile in fase di produzione) del comonomero lungo le catene induce spesso ramificazioni sulle catene lineari principali, influenzando tutte le proprietà del polimero finale e, in particolare, la sua densità, in quanto ramificazioni laterali allargano la struttura diminuendo la concentrazione della materia; per questa ragione è opportuno distinguere tra *copolimeri a blocchi*, *random* e *alternati*, mettendo in evidenza la distribuzione dei comonomeri (figura 8.10).

8.2.9 Miscele polimeriche (blends) e leghe polimeriche (alloys)

Mentre nei copolimeri diverse unità fondamentali reagiscono contemporaneamente, nelle miscele e nelle leghe polimeriche sono i polimeri già prodotti (sia omo sia copolimeri) che vengono uniti in un'unica materia plastica. Si tratta in entrambi i casi di polimeri miscibili a livello molecolare, ma con profonde differenze. Nelle miscele polimeriche si hanno in genere minori forze intermolecolari, transizioni vetrose multiple e prestazioni che dipendono dalle proporzioni dei costituenti. Le leghe hanno maggiore compatibilità termodinamica e mostrano proprietà originali, quasi indipendenti da quelle dei costituenti. Le variazioni di proprietà meccaniche che originano dalla produzione di miscele e leghe possono essere anche dovute al fenomeno del cosiddetto *chain entanglement* (concatenazione) che, di fatto, può interessare anche singoli polimeri, in quanto caratteristica peculiare delle macromolecole polimeriche. Al crescere della lunghezza della catene polimeriche, cresce la probabilità e il grado di *entanglement*, cioè di interazione e concatenazione reciproca. Allo stato fuso, in fase di produzione dell'oggetto di plastica, la possibilità che le macromolecole scorrano intersecandosi favorisce l'acquisizione della forma finale, ma dopo il raffreddamento e la solidificazione sarà garanzia di tenacità del manufatto plastico.

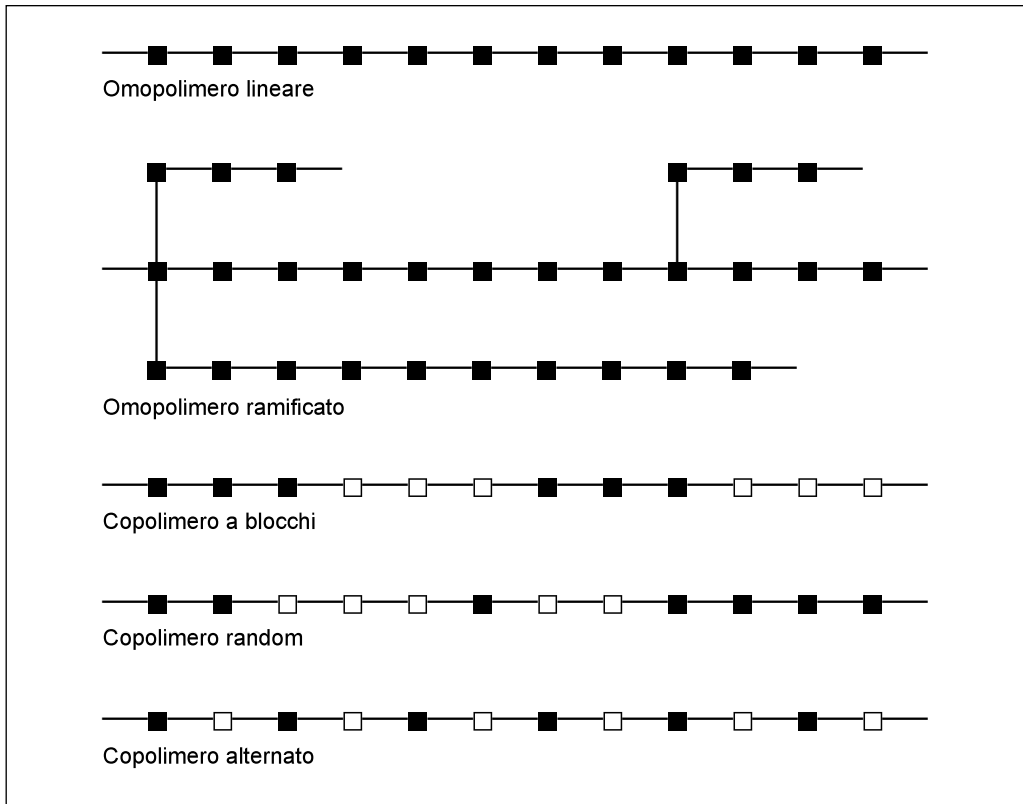


Figura 8.10 Microstruttura di omopolimeri e copolimeri.

8.3 Modificazioni strutturali delle materie plastiche

La microstruttura dei polimeri plastici, che come si è detto dipende dalla natura delle unità fondamentali e dalle modalità di polimerizzazione, è modificabile anche dopo la produzione della materia plastica attraverso operazioni che consentono un notevole miglioramento delle prestazioni finali dell'oggetto di plastica. Delle modifiche strutturali conseguenti all'irraggiamento con radiazioni ionizzanti (raggi gamma o raggi beta accelerati) si è già accennato nel paragrafo 3.4.3, ma la modificazione strutturale più frequente e più importante è certamente quella conseguente all'orientazione delle macromolecole.

8.3.1 Orientazione

Se un oggetto di plastica viene sottoposto a una sollecitazione tensile si possono determinare conseguenze diverse sulla sua struttura e sulla sua morfologia, in relazione alla temperatura alla quale viene condotta la sollecitazione. Quando è condotta a una temperatura sufficientemente alta, la deformazione conseguente dell'oggetto è di tipo plastico: il materiale si assottiglia e si allunga poiché le macromolecole hanno la possibilità di scorrere le une sopra

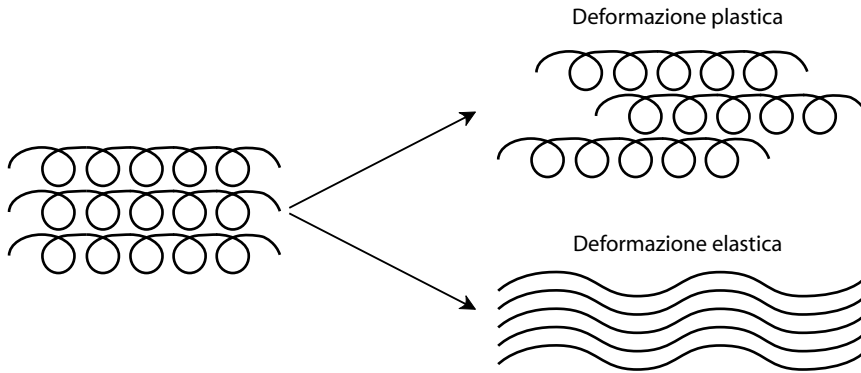


Figura 8.11 Stiro di un oggetto e deformazioni plastiche ed elastiche.

le altre; in questo caso non vi è alcuna modificazione strutturale e la sollecitazione produce solo uno *stiro* del materiale. Nel caso in cui la trazione sia condotta a una temperatura più bassa (comunque superiore alla temperatura di transizione vetrosa e a quella ambiente), la deformazione può risultare di tipo elastico: sotto l'effetto della sollecitazione le macromolecole si distendono e si allungano, diminuendo la distanza che esiste tra loro e aumentando le forze attrattive che le legano; il materiale si assottiglia in eguale misura, ma questo stiro comporta un'*orientazione* del polimero che ha importanti conseguenze sulle proprietà del materiale (figura 8.11).

In generale qualsiasi polimero (amorfo o cristallino) sottoposto a orientazione migliora le sue proprietà di resistenza meccanica, ma quelli semicristallini risultano significativamente meno permeabili e quelli molto cristallini diventano anche più trasparenti, poiché si disgregano le sferuliti presenti.

L'operazione di stiro e orientazione può essere condotta in una o in entrambe le direzioni ortogonali, dando luogo a materiali *orientati* e *bi-orientati*; quando ci si riferisce a pellicole plastiche la direzione di orientazione longitudinale è definita direzione macchina, perché parallela alla direzione di produzione, mentre quella ortogonale è detta direzione trasversale. La modificazione strutturale di orientazione può essere anche realizzata su qualsiasi oggetto finito; quindi non solo su film, ma anche su bottiglie, vaschette ecc.

8.3.2 Termoretraibilità

Se dopo lo stiro-orientazione l'oggetto viene bruscamente raffreddato, il materiale conserva memoria della sollecitazione ricevuta e a un successivo riscaldamento alla stessa temperatura alla quale è avvenuta l'orientazione restituirà quella tensione, contraendosi e recuperando le dimensioni originali. Tale tecnica conferisce *termoretraibilità* al materiale plastico e viene in genere applicata ai film per produrre etichette *sleeve* (a manica) oppure avvolgimenti per tenere insieme più confezioni o anche carichi pallettizzati.

Per alcuni polimeri semicristallini è possibile invece far seguire all'orientazione prima un riscaldamento e poi un lento raffreddamento, che favorisce, sotto stiro, una fine cristallizzazione tra le macromolecole distese dall'operazione, stabilizzando la deformazione subita dal polimero.

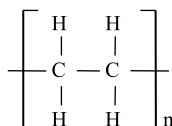
8.4 Principali polimeri impiegati nel packaging alimentare

Nei prossimi paragrafi sono descritti i principali polimeri impiegati per l'imballaggio alimentare, suddivisi in quattro categorie logiche e funzionali alle possibili applicazioni: polimeri più diffusi, polimeri con caratteristiche saldanti, polimeri a elevata barriera ai gas e polimeri meno comuni. Va sottolineato che queste informazioni sono fornite solo come quadro di riferimento generale e non per classificare puntualmente le diverse opzioni disponibili; è indispensabile, infatti, essere consapevoli che le proprietà dei materiali plastici possono variare in modo abbastanza considerevole in funzione della tecnica di produzione e di variazioni anche modeste di composizione.

8.4.1 Polimeri più diffusi

Sono qui descritti i polimeri a maggiore diffusione, rappresentati sia da quelli più economici sia da quelli con maggiore attitudine a realizzare materiali strutturali; alcune loro proprietà chimico-fisiche di interesse sono riportate nella tabella 8.6.

LDPE - Polietilene a bassa densità



Polimero di addizione dell'etilene ottenuto per polimerizzazione ad alta temperatura ed elevata pressione (indicato anche come *polietilene ad alta pressione*); ha una struttura molto ra-

Tabella 8.6 Principali caratteristiche dei polimeri più comuni (valori indicativi)

	LDPE	HDPE	PP	PVC plast.	PS	PET	PA6
Massa volumica (g cm ⁻³)	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)	110	137	176	150	-	265	210
Temperatura di transizione vetrosa (°C)	- 25	- 125	- 20	40-50	94	69	50
Resistenza alla rottura (MPa)	8-30	22-30	30-40	20-40	36-57	50-60	55-75
Allungamento alla rottura (%)	100-950	10	100	100	1	50	30-100
Permeabilità O ₂ PO ₂ per 25 μm (cm ³ 24h ⁻¹ m ⁻² bar ⁻¹)	7.000	2.800	2.300	6.000	3.800	45	20-40
Trasmissione del vapor d'acqua, WVTR (g m ⁻² 24h ⁻¹) per 25 μm, in C.T.*	15-25	5	4-10	70-450	100-155	15-20	150-300

* Condizioni tropicali: 38 °C, 90% ΔUR

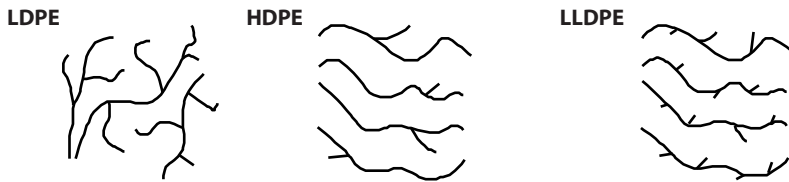


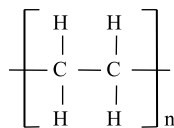
Figura 8.12 Microstruttura dei polietilene a bassa densità (LDPE), ad alta densità (HDPE) e a bassa densità lineare (LLDPE).

mificata, con numerose e corte catene laterali e media cristallinità (40%). L'intervallo termico di utilizzo varia da -40 a $+80$ °C. Da flessibile a rigido, a seconda della densità. Permeabilità bassa all'acqua, altissima all'ossigeno. Eccellenti caratteristiche di isolamento elettrico. Resistente ad acidi e alcali, poco resistente a oli e alcoli. Non resistente ad agenti ossidanti, solventi organici a caldo, tensioattivi. Poco trasparente per la presenza di numerose sferuliti. Di basso costo, non presenta problemi di idoneità alimentare. Trasformabile con tutte le tecniche conosciute.

Spesso si indicano come polietilene a bassa densità resine diverse, anche ottenute per copolimerizzazione di altre α olefine (1-butene, exene, octene) o di comonomeri non olefinici (acido acrilico, acido metacrilico, metil-, etil- e vinil acetato). Di una certa diffusione, in particolare, è il polietilene a bassa densità lineare (LLDPE) che, grazie alla presenza di comonomeri α olefinici (fino al 10%), media le proprietà dei polietilene a bassa e ad alta densità. Per l'assenza delle numerose ramificazioni corte, l'LLDPE ha un'elevata cristallinità e superiori proprietà meccaniche (figura 8.12).

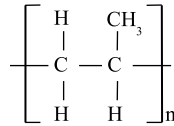
L'introduzione negli anni Ottanta dei catalizzatori metallocenici ha permesso un grande sviluppo applicativo di questi polimeri, modificando profondamente il quadro delle proprietà delle poliolefine e consentendo di predeterminarne la microstruttura e modularne le caratteristiche.

HDPE - Polietilene ad alta densità



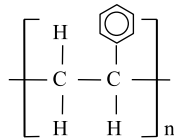
Polimero di addizione dell'etilene ottenuto per polimerizzazione a bassa temperatura e bassa pressione grazie all'utilizzo di specifici catalizzatori (detto *polietilene a bassa pressione*). Possiede una struttura lineare con poche ramificazioni e lunghe catene, quindi elevata cristallinità ($>60\%$). L'intervallo termico di utilizzo varia da -25 a $+120$ °C. Da flessibile a rigido a seconda della densità. Ha permeabilità molto bassa all'acqua e piuttosto alta all'ossigeno. Presenta eccellenti caratteristiche di isolamento elettrico. Resistente ad acidi, alcali, oli, alcoli e allo stress cracking. Non resistente ad agenti ossidanti e solventi organici a caldo. Di basso costo, non presenta problemi di idoneità alimentare. Trasformabile con tutte le tecniche conosciute.

PP - Polipropilene



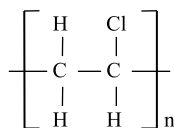
Polimero di addizione del propilene, con struttura ordinata e isotattica ed elevata cristallinità. Limite termico superiore di utilizzo a 110-130 °C. Ha la densità più bassa tra i polimeri più comuni (0,9 g cm⁻³). Piuttosto rigido e resistente. Permeabilità molto bassa all'acqua, alta all'ossigeno. Eccellenti caratteristiche di isolamento elettrico. Resistente ad acidi, alcali, oli, alcoli e allo stress cracking. Non resistente ad agenti ossidanti e solventi organici a caldo. Si presta efficacemente alla bi-orientazione, con notevole miglioramento delle caratteristiche meccaniche e ottiche. Trasformabile con tutte le tecniche conosciute. L'omopolimero isotattico è molto cristallino e poco trasparente; l'1,7% di etilene come comonomero dà luogo al copolimero random, assai utilizzato nel settore perché molto trasparente.

PS - Polistirene



Polimero amorfo di addizione dello stirene, con struttura atattica. Limite termico superiore di utilizzo a 70-80 °C. Piuttosto rigido e molto fragile. Permeabilità molto bassa all'acqua, media all'ossigeno. Eccellenti caratteristiche di isolamento elettrico e termico. Trasparente e brillante. Resistente ad acidi, alcali, oli e alcoli inferiori. Non resistente ad agenti ossidanti, solventi organici, allo stress cracking e agli UV. Trasformabile con tutte le tecniche conosciute, molto adatto alla termoformatura e allo stampaggio a iniezione. Come omopolimero è conosciuto anche come PS cristallo (fragile e trasparente), ma si impiegano soprattutto formule contenenti altri comonomeri (butadiene) per aumentare la resistenza meccanica (HIPS, *high impact polystyrene*). Molto impiegato anche nella forma espansa (EPS, *expanded polystyrene*).

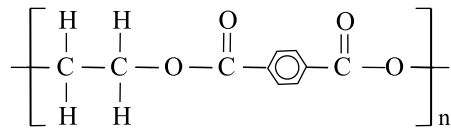
PVC - Cloruro di polivinile



Polimero di addizione del cloruro di vinile, con struttura amorfa, atattica. Il limite termico superiore di utilizzo è variabile da 70 a 100 °C a seconda della formulazione; tende a decomporsi alle alte temperature. Ha permeabilità generalmente bassa all'acqua e all'ossigeno ed è trasparente. Molto versatile, con caratteristiche che variano enormemente in funzione del-

la formulazione (PVC rigido/PVC plastificato). È resistente ad acidi e alcali diluiti, solventi non polari, oli e grassi, benzina. Non è resistente a solventi polari, acidi concentrati, idrocarburi clorurati e aromatici. Presenta problemi di trasformazione per estrusione, ma ha un ottimo comportamento al soffiaggio e alla termoformatura. Il suo impiego ha sollevato, in passato, molte preoccupazioni per il residuo del pericoloso monomero (CVM, cloruro di vinile monomero), per la possibilità che in fase di termodistruzione potesse liberare diossine e per la presenza di additivi potenzialmente migrabili e pericolosi (specie plastificanti ftalati e termostabilizzanti contenenti metalli pesanti). Per la presenza di cloro, che costituisce più del 50% della sua massa, rappresenta tuttavia una delle migliori opportunità di fissare un sottoprodotto problematico di alcune importanti sintesi chimiche (il cloro appunto, dal processo Solvay di produzione della soda); è il meno “petrolifero” e il più “minerale” dei polimeri plastici.

PET - Polietilentereftalato



Polimero di policondensazione di monomeri prodotti per esterificazione dell'acido tereftalico con glicole etilenico (il monomero si forma con liberazione di acqua), oppure per transesterificazione tra glicole etilenico e dimetil tereftalato (con liberazione di metanolo); la polimerizzazione del monomero avviene comunque sempre con liberazione di glicole etilenico, reimpiegato nella sintesi. Presenta struttura amorfa (APET) o cristallina (CPET) a seconda della velocità di cristallizzazione. Ha permeabilità bassa all'acqua e all'ossigeno; elevata durezza e rigidità. Il limite termico è funzione del grado di cristallizzazione: varia da 80 °C per l'amorfo a oltre 200 °C per il CPET. Non è praticamente termosaldabile. Resistente a idrocarburi anche aromatici, grassi, oli, acidi e alcali diluiti. Non resistente a idrocarburi alogenati, acetone, acidi e alcali concentrati. Trasformazione per stampaggio, estrusione, soffiaggio e termoformatura. L'aggiunta di un secondo comonomero glicole consente di abbassare la densità e ottenere un materiale (PETG) facilmente utilizzabile in termoformatura e meno fragile.

8.4.2 Polimeri saldanti

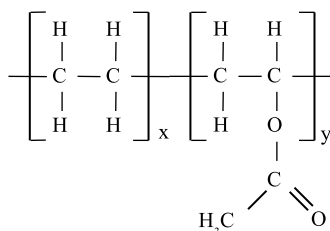
In molte situazioni di packaging, comprese quelle che in cui vengono utilizzati materiali cellulósici e/o accoppiati carta/alluminio, una funzione di importanza cruciale viene svolta dallo strato più interno di materia plastica con caratteristiche saldanti. A questa componente, infatti, si affida l'ermeticità della confezione, parte della sua inviolabilità e, molto spesso, anche la velocità di confezionamento sulle macchine automatiche. Lo strato saldante, inoltre, in quanto strato più interno delle strutture multistrato, è ovviamente anche quello a diretto contatto con gli alimenti e deve quindi garantire inerzia e sicurezza. Non sorprende, quindi, che particolare attenzione sia riservata alla selezione di questi polimeri, le cui principali proprietà sono riportate nella tabella 8.7.

Tabella 8.7 Principali caratteristiche di alcuni polimeri saldanti (valori indicativi)

	LDPE	EVA	Ionomeri
Massa volumica (g cm ⁻³)	0,91-0,94	0,92-0,94	0,94
T (°C) di fusione	110	105	80-95
Resistenza alla rottura (MPa)	8-30	15-30	35
Allungamento alla rottura (%)	100-950	300-750	250-450
Permeabilità O ₂ PO ₂ per 25 μm (cm ³ 24h ⁻¹ m ⁻² bar ⁻¹)	7.000	13.000	4.500
Trasmissione del vapor d'acqua, WVTR per 25 μm (g m ⁻² 24h ⁻¹) C.T.*	15-25	30-45	20-30

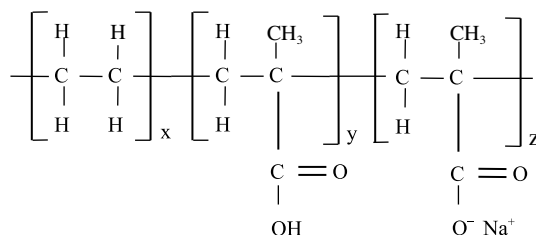
* Condizioni tropicali: 38 °C, 90% ΔUR

EVA - Etilenvinil acetato



Si tratta in effetti di una famiglia di copolimeri ottenuti attraverso polimerizzazione dell'etilene e del vinil acetato. Le diverse proporzioni dei due comonomeri influenzano tutte le prestazioni finali della materia plastica, che sono comunque abbastanza simili a quelle del LDPE. Per gli alti coefficienti di frizione e l'elevata adesività, i film di EVA trovano impiego quasi esclusivamente come strato saldante. Sono anche utilizzati come film estensibili (*stretching film*), per la loro grande elasticità anche in assenza di additivi plastificanti, e nei processi di coestrusione per la preparazione di materiali multistrato e come adesivi termofusibili (*hot melt*).

Ionomeri



Il termine ionomeri si riferisce a una famiglia di copolimeri di polietilene modificato. Fondamentalmente vengono preparati unendo all'etilene, in fase di polimerizzazione, dall'1 al 15%

di un acido carbossilico insaturo (tipicamente acido metacrilico). La componente acida viene in seguito neutralizzata con sali organici (acetati, metilati) di cationi metallici (sodio, zinco, magnesio). La struttura che ne deriva è caratterizzata da legami ionici che conferiscono particolare tenacità alle saldature realizzate con questo materiale. Rispetto al polietilene, gli ionomeri hanno eccellente resistenza agli oli, ai grassi e allo stress cracking; sono più trasparenti e presentano valori maggiori di permeabilità al vapor d'acqua. Sono termoplastici, ma possiedono forza e tenacità paragonabili a quelle dei polimeri termoindurenti. Sono affini ai metalli (si accoppiano facilmente con fogli metallici) e sono caratterizzati da un'eccellente tenuta a caldo (hot tack): la saldatura è già tenace anche ad alta temperatura. Sono capaci di saldare in presenza di "sporco" (briciole, polveri, unto, schizzi di liquidi). Il nome commerciale più diffuso, con il quale vengono spesso indicati tutti gli ionomeri, è Surlyn.

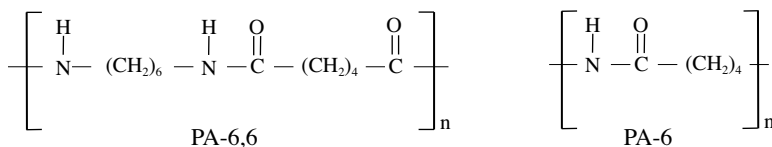
Poliolefine

Sia i polietileni (LDPE, HDPE) sia il polipropilene (in forma non orientata e a volte come copolimero) sono frequentemente utilizzati come strati saldanti. In particolare HDPE e specialmente PP sono impiegati quando l'imballaggio è destinato a subire trattamenti termici elevati (pastorizzazione o sterilizzazione), in quanto hanno temperature di fusione e di ram-mollimento superiori a 100 °C.

8.4.3 Polimeri a elevata barriera ai gas

Sono le resine con i più bassi valori di permeabilità ai gas e in particolare all'ossigeno. Presentano notevoli differenze per quanto riguarda la sensibilità all'umidità, le proprietà meccaniche e il costo. In molte situazioni costituiscono lo strato cui è affidata la stabilità nel tempo dei prodotti più deperibili. Le loro principali proprietà sono riportate nella tabella 8.8.

PA - Poliammidi



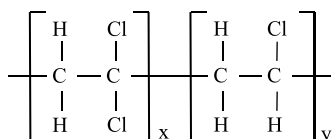
Famiglia di polimeri di policondensazione di aminoacidi o diammine con acidi bicarbossilici. Il numero che segue la sigla PA indica il numero di atomi di carbonio che costituiscono l'amminoacido monomero (nella figura, PA-6, originato dall'acido 6 aminocapronico, o più comunemente dal suo lattame, il caprolattame) oppure, nel caso di due cifre, la lunghezza della diammina e dell'acido bicarbossilico che hanno reagito a formare il monomero; per esempio PA-6,6 indica il prodotto di condensazione tra acido adipico ed esametilendiammina. Le poliammidi hanno struttura amorfa o parzialmente cristallina. La permeabilità è, in generale, molto alta al vapor d'acqua e molto bassa all'ossigeno; hanno elevata durezza, rigidità e resilienza. Il limite termico varia da 80 a 120 °C. Sono resistenti a idrocarburi (anche aromatici e clorurati), oli, solventi polari, alcali diluiti. Non resistono ad acidi e alcali concentrati e agli agenti ossidanti. Vengono trasformati per stampaggio ed estrusione; sono tra i polimeri più costosi.

Tabella 8.8 Principali caratteristiche di alcuni polimeri a elevata barriera ai gas (valori indicativi)

	PVDC per coestruzione	PVOH	EVOH 27% moli di etilene	MXD6 orientata
Massa volumica (g cm ⁻³)	1,59-1,71	1,19-1,31	1,14-1,19	1,06-1,30
Temperatura di fusione (°C)	–	180-240	140-180	243
Temperatura di transizione vetrosa (°C)	160-170	85	55-62	85
Resistenza alla rottura (MPa)	55-110	44-64	60-75	90-120
Allungamento alla rottura (%)	30-80	150-400	230-280	5
Permeabilità O ₂ , PO ₂ per 25 μm (cm ³ 24h ⁻¹ m ⁻² bar ⁻¹)	2	0,15	0,6	3,3
Trasmissione del vapor d'acqua, WVTR (g m ⁻² 24h ⁻¹) per 25 μm in C.T.*	1,8	1.500-2.000	112	24

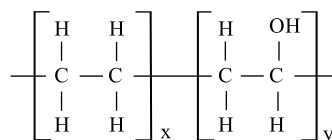
* Condizioni tropicali: 38 °C, 90% ΔUR

PVDC - Cloruro di polivinilidene



In forma pura dà luogo a materiali molto rigidi, poco utilizzabili per fini di confezionamento; se copolimerizzato con PVC (dal 5 al 20%) si presenta come una pellicola morbida e molto impermeabile sia all'ossigeno sia al vapor d'acqua, ben conosciuta e commercializzata da oltre 50 anni con il nome di Saran. Oltre alle eccellenti proprietà di barriera ai gas e al vapor d'acqua, ha buone caratteristiche termiche (sopporta la sterilizzazione) e ottime proprietà di resistenza ai grassi e a numerosi agenti chimici. I copolimeri PVC/PVDC sono resine semicristalline disponibili in forma solubile in acqua o in solventi organici; hanno pertanto una grande versatilità di impiego, anche come lacca impermeabilizzante, impiegata in passato anche sulle pellicole di cellulosa rigenerata (cellophane). Il suo monomero (CVDM), come quello del PVC, è soggetto a rigorosi limiti di migrazione specifica.

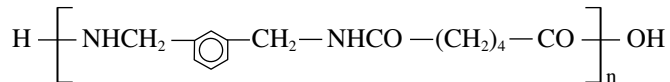
EVOH - Etilenvinil alcol



Si ottiene per idrolisi dell'EVA. Anche in questo caso le prestazioni finali dipendono strettamente dalla proporzione dei due comonomeri; in particolare, all'aumentare della frazione vi-

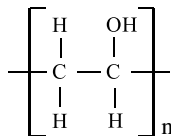
nilica aumenta la permeabilità al vapor d'acqua e diminuisce quella all'ossigeno; si verifica il contrario se prevale la frazione etilenica, normalmente compresa tra il 25 e il 48%. In ogni caso il copolimero è tipicamente idrofilo e, per questo, molto sensibile all'umidità: se utilizzato in ambienti umidi e non adeguatamente protetto, perde le sue caratteristiche di barriera all'ossigeno. È un polimero altamente cristallino, con buone prestazioni meccaniche e termiche; risulta inoltre trasformabile con molte tecniche differenti. Ha progressivamente sostituito il PVDC in molte applicazioni, in quanto ritenuto più sicuro.

MXD6



È il prodotto di condensazione tra acido adipico e m-xililen diammina. Si tratta di una resina cristallina che si presta bene al processo di bi-orientazione. La prerogativa fondamentale di questa nuova e ancora costosa resina è la minore sensibilità al vapor d'acqua, che – al contrario di quanto avviene per tutte le altre poliammidi – influenza poco le sue caratteristiche di permeabilità. È inoltre molto resistente dal punto di vista meccanico, ha punto di fusione a 243 °C e si presenta come un materiale trasparente.

PVA – Polivinilalcol

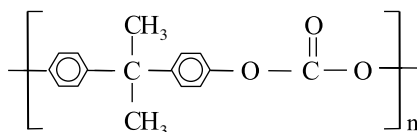


Noto anche come PVOH, e talvolta PVAL, è ottenuto per idrolisi, normalmente alcalina, del polivinilacetato. È completamente solubile in acqua e insolubile nei solventi organici. Ha struttura atattica, ma con elevata cristallinità. Finché anidro possiede una permeabilità ai gas molto bassa. È utilizzato sia come film sia, più spesso, come lacca barriera. Ha buona resistenza a oli, grassi e solventi; è inodore e non tossico; è flessibile, ma con buona resistenza meccanica. Il PVA ha un punto di fusione compreso tra 180 e 240 °C.

8.4.4 Polimeri meno comuni

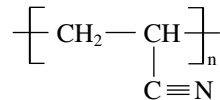
Altri polimeri plastici, brevemente descritti di seguito, trovano impiego a contatto con gli alimenti e le bevande, sebbene non abbiano molte applicazioni nel settore del food packaging.

PC - Policarbonato da bisfenolo



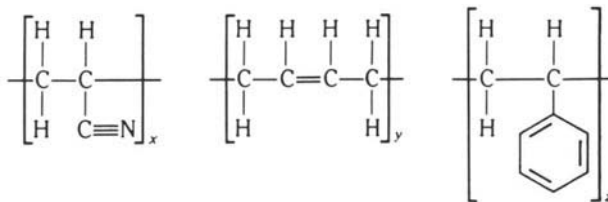
Si tratta di un poliestere termoplastico, amorfo, caratterizzato da ottima trasparenza ed elevata resistenza termica, che gli permette di tollerare senza problemi i 200 °C. Viene prodotto per condensazione tra acido carbonico e bisfenolo A. È impiegato soprattutto nei processi di stampaggio a iniezione e nella produzione di corpi cavi. Anche in funzione del suo peso molecolare, presenta elevata resistenza ad acidi minerali, idrocarburi, oli e grassi. Una delle applicazioni più fortunate è nella realizzazione di grandi contenitori, a rendere, per distributori di acqua.

PAN - Poliacrilonitrile



È ottenuto dalla polimerizzazione dell'acrilonitrile in mezzo acquoso, a 40-55 °C, tramite catalizzatori. Trova impiego soprattutto nella produzione di fibre; è stato proposto, con scarsa fortuna, anche per produrre bottiglie per bevande gassate, in virtù della bassissima permeabilità ai gas. Il poliacrilonitrile si decompone prima di fondere, ma a temperature molto elevate (superiori a 300 °C). Anche a causa della pericolosità del suo monomero, le sue applicazioni sono sempre state poco numerose.

ABS - Copolimero acrilonitrile/butadiene/stirene



Questo tert-polimero (prodotto con tre comonomeri diversi) è una resina termoplastica molto comune per produrre oggetti rigidi (come vassoi, tubi e accessori di chiusura). Le proporzioni possono variare dal 15 al 35% di acrilonitrile, dal 5 al 30% di butadiene e dal 40 al 60% di stirene. Ogni comonomero fornisce parte delle sue specifiche proprietà al copolimero finale, che risulta resiliente anche a bassa temperatura; il limite di utilizzo si ferma però a 60 °C; risulta infiammabile. È resistente ad acidi e alcali, ma non a tutti i solventi organici. È decisamente più costoso dello stirene e del polibutadiene.

8.5 Simboli e abbreviazioni dei polimeri e di alcune loro caratteristiche

Una norma internazionale del 1992 (ISO/DIS 1043-1) ha introdotto regole univoche e razionali per indicare con sigle le diverse materie plastiche. Sebbene tali regole di nomenclatura abbiano ancora scarsa diffusione, è opportuno segnalarne l'esistenza e raccomandarne l'utilizzo. I simboli principali riguardano gli omopolimeri e i polimeri naturali; sono inoltre indicati criteri per identificare i copolimeri e per definire alcune loro specifiche caratteristiche (densità, resistenza meccanica ecc.).

Le tabelle 8.9 e 8.10 riportano le principali sigle necessarie per definire le materie plastiche impiegate per la produzione di imballaggi alimentari.

Per indicare i copolimeri, nel caso di uso consolidato di alcune sigle, sono ammesse sigle senza la barra diagonale di separazione tra i comonomeri, come è indicato tra parentesi nella tabella 8.10. Le lettere che indicano specifiche caratteristiche del polimero devono seguire un trattino posto dopo la sigla. Anche in questo caso, tuttavia, va segnalato che la consuetudine è indicare le specifiche caratteristiche senza trattino di divisione e quasi sempre prima del simbolo (HIPS e non PS-HI, EPS e non PS-E, LDPE e non PE-LD, OPP e non PP-O). Nel caso di miscele o leghe le sigle di identificazione dei polimeri costituenti dovrebbero essere separati dal segno “+”; per esempio: PMMA+ABS per una miscela polimetilmetacrilato e acrilonitrile, butadiene, stirene. Un’ulteriore modalità di identificazione dei polimeri deriva dall’uso, sempre più diffuso, delle simbologie introdotte con gli International Universal Recycling Codes (codici universali internazionali di riciclaggio), finalizzati ad agevolare le operazioni di raccolta differenziata e di riciclo. Questa codifica (in figura 8.13 è riportata quella relativa alle materie plastiche) è stata istituita nel 1997 con la Direttiva 94/62/CE sugli imballaggi e sui rifiuti di imballaggio.

Tabella 8.9 Abbreviazioni utilizzate per gli omopolimeri

<i>Simbolo</i>	<i>Polimero</i>	<i>Simbolo</i>	<i>Polimero</i>	<i>Simbolo</i>	<i>Polimero</i>
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	Polieteriltereftalato
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				

Tabella 8.10 Abbreviazioni utilizzate per i copolimeri e per alcune loro caratteristiche

<i>Simbolo</i>	<i>Copolimero</i>	<i>Simbolo</i>	<i>Significato</i>	<i>Simbolo</i>	<i>Significato</i>
A/B/S (ABS)	Acrilonitrile, butadiene, stirene	C	Clorurato	I	Impatto
E/EAK	Etilene, etilacrilato	D	Densità	L	Lineare o basso
E/P	Etilene, propilene	E	Espanso o espandibile	M	Medio o molecolare
E/VAC (EVA)	Etilene, vinilacetato	F	Flessibile, fluido	N	Normale
E/VAL (EVOH)	Etilene, vinilalcol	H	Alto	P	Plastificato
S/B	Stirene, butadiene	W	Peso	U	Ultra oppure non plastificato
S/A (SAN)	Stirene, acrilonitrile	X	“crosslinked”		



Figura 8.13 Codifica delle materie plastiche per agevolare la raccolta differenziata e il riciclaggio.

8.6 Materiali di confezionamento e imballaggi di plastica

Una ragione del successo delle materie plastiche nella realizzazione di imballaggi e materiali destinati al contatto alimentare è, certamente, la grande flessibilità e rapidità dei processi usati per la loro produzione. I principali verranno descritti in questo paragrafo per l'importanza che hanno, o che possono avere, nello stabilire non solo il costo, ma soprattutto le proprietà finali del packaging e, di conseguenza, nell'influenzare le caratteristiche qualitative del prodotto alimentare confezionato. In tutti i casi, i processi si applicano sempre a formulazioni che contengono in varia misura, oltre alle resine plastiche, anche additivi funzionali e coadiuvanti tecnologici. Gli additivi, in particolare, meritano particolare menzione, in quanto sono molto numerosi e molto importanti per diversi aspetti.

8.6.1 Additivi delle materie plastiche

Per definizione, gli additivi sono sostanze aggiunte in piccole quantità alle resine polimeriche per conferire loro specifiche funzioni; hanno, in genere, basso o medio peso molecolare (soprattutto rispetto alla matrice nella quale sono dispersi) e sono legati ai polimeri da deboli forze di legame, interazioni secondarie e, quasi mai, da forti legami chimici. Le funzioni che si attribuiscono alle materie plastiche attraverso l'uso degli additivi, definiti per questo funzionali, sono di natura meccanica (plastificanti, agenti espandenti, rinforzanti, agenti che conferiscono gommosità), di superficie (antistatici, agenti scivolanti e antiscivolo, antiappannanti), termica (resistenza termica, inibizione della depolimerizzazione/decomposizione), di resistenza ai fattori ambientali (antiossidanti, anti UV) ed estetica (pigmenti, cariche). In genere sono aggiunti alle resine plastiche nella fase di produzione del manufatto finale sotto forma di *masterbatch*, cioè di pellet plastici contenenti alte concentrazioni di additivo, per favorirne la dissoluzione e facilitarne il dosaggio. In Italia la materia degli additivi delle materie plastiche destinate al contatto con gli alimenti, è rigorosamente disciplinata dal DM 4 maggio 2006, n. 227 (aggiornamento del DM 21 marzo 1973 e recepimento delle Direttive 2004/1/CE, 2004/13/CE e 2004/19/CE), che riporta un'unica lista comprendente sia gli additivi autorizzati a livello europeo, sia quelli normati a livello nazionale.

8.6.2 Film o pellicole

Utilizzati come materiali di avvolgimento, per produrre buste e sacchi e come elementi componenti di imballaggi multimateriale, i film plastici costituiscono una parte importantissima del food packaging moderno. Secondo una regola mai codificata, sono definiti *film* o *pellicole*, quei materiali piani e sottili aventi spessori fino a 250 μm (circa 10 mil, millesimi di

pollice); oltre i 250 μm e fino a uno spessore di 1 mm è preferibile usare il termine *foglie*, mentre sono per lo più definiti *lastre* i materiali con spessori superiori a 1 mm. Sono conosciuti diversi processi di produzione delle pellicole, ma l'estrusione e la calandratura sono di gran lunga i più utilizzati.

Conversione chimica. Una reazione chimica consente di trasformare una soluzione (o una sospensione) in forma solida; dal punto di vista fisico è un processo sol-gel, associato molto spesso all'eliminazione di un solvente. L'esempio più significativo è rappresentato dalla produzione delle pellicole di cellulosa rigenerata (Cellophane), attraverso la quale la viscosa di cellulosa è convertita nel film di Cellophane per trafilatura in un bagno di acido solforico diluito (vedi par. 7.7).

Colata da soluzione, solvent casting. È un processo impiegato per quei polimeri termolabili che non possono subire una trasformazione per formatura termica. Una soluzione, in idoneo solvente, del polimero in questione viene colata in strato sottile su un nastro che scorre in un forno; l'evaporazione del solvente e il distacco dal nastro mediante un coltello all'uscita dal forno consentono di raccogliere il film prodotto (figura 8.14). Questo processo è stato impiegato, per esempio, per il polivinilalcol (PVA o PVOH o PVAL) e per il nitrato di cellulosa; è una tecnica con la quale è possibile ottenere un materiale quasi perfettamente isotropico (cioè con uguali caratteristiche meccaniche in entrambe le direzioni ortogonali), in quanto prodotto senza tensioni o orientazioni delle macromolecole. È anche il metodo impiegato normalmente in laboratorio per produrre piccole superfici di film plastico.

Formatura per calandratura. Tra una o più coppie di cilindri riscaldati – aventi assi paralleli e distanza regolabile – che ruotano lentamente in direzioni contrapposte (calandra), viene riversato il polimero solido insieme agli ingredienti e agli additivi della formula definitiva (figura 8.15). Il calore generato per attrito e l'azione meccanica di compressione tra le superfici della calandra determinano la fusione e l'omogeneizzazione dei materiali e consentono di produrre film o foglie di spessore medio alto. Il PVC è un classico esempio di polimero trasformabile per calandratura.

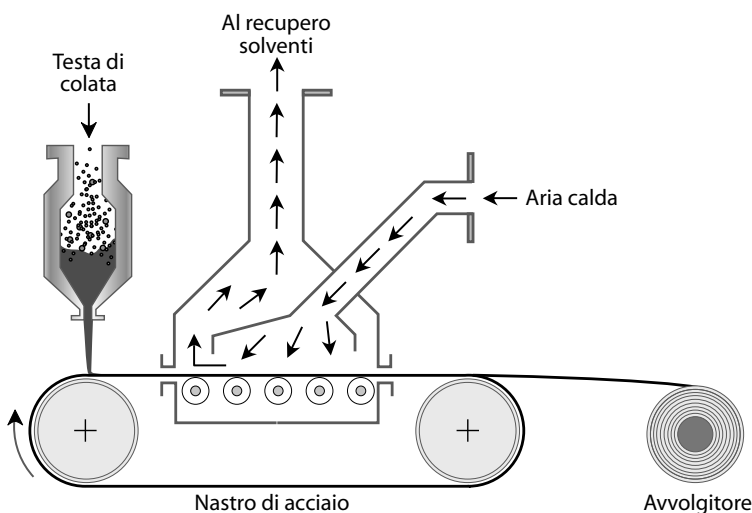


Figura 8.14 Schema di impianto per la produzione di film per colata da soluzione.

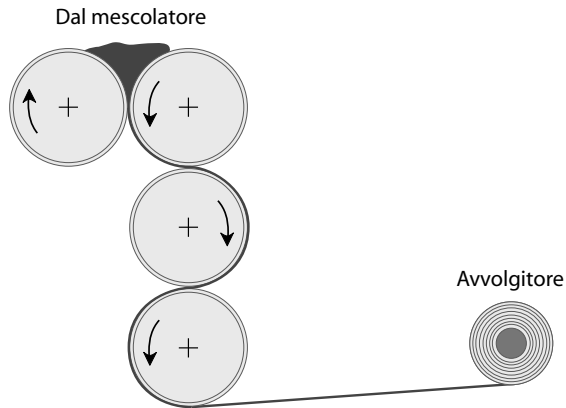


Figura 8.15 Schema di impianto per la produzione di film per calandratura.

Formatura per estrusione. È la tecnica più utilizzata per produrre pellicole e foglie. L'estrusore, l'attrezzatura fondamentale per realizzare tale tecnica, consiste in un cilindro di acciaio cavo riscaldato elettricamente, nel quale ruota una vite senza fine; in realtà sono molto usati per i polimeri plastici anche estrusori a doppia vite, nei quali due viti ruotano nello stesso senso o in senso contrapposto. Il profilo della vite e le temperature delle differenti zone dell'estrusore sono diverse a seconda del polimero da trattare. Il diametro interno degli estrusori utilizzati per la produzione commerciale di film è variabile (generalmente da 9 a 15 cm) e la lunghezza è correlata al diametro; i rapporti lunghezza/diametro sono critici per i diversi utilizzi. Il polimero, in forma di pellet o di polvere, e gli altri ingredienti (additivi, pigmenti, coadiuvanti) vengono introdotti nell'estrusore attraverso una tramoggia di carico;

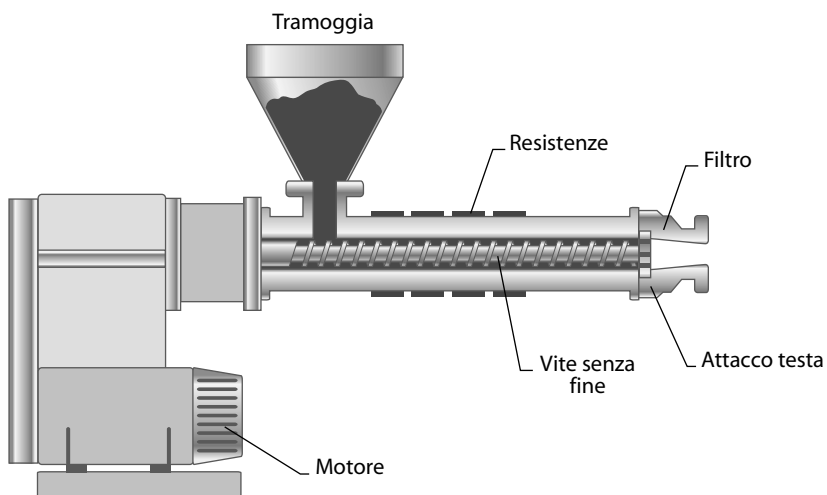


Figura 8.16 Schema di estrusore per materie plastiche.

l'azione congiunta del calore e delle sollecitazioni meccaniche fonde e amalgama le materie prime e il movimento della vite determina l'espulsione dalla testa (trafila) dell'estrusore della pellicola a una temperatura molto prossima a quella di fusione (figura 8.16).

La trafilatura può essere una fenditura rettilinea, e in tal caso si parla di testa piana e di film piani (*flat film*), oppure circolare, per produrre film tubolari attraverso una testa a canale circolare (figure 8.17 e 8.18). Naturalmente la trafilatura è anche il punto in cui si determina lo spessore finale del materiale, che viene generalmente misurato in continuo durante la produzione. I dispositivi utilizzati a tale scopo emettono una radiazione elettromagnetica (infrarossa, UV) o ionizzante (raggi X, raggi β), il cui assorbimento è proporzionale allo spessore.

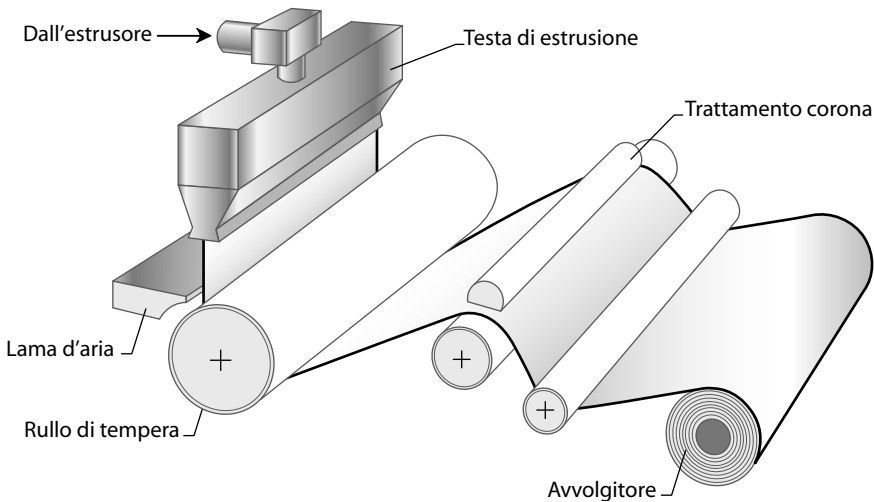


Figura 8.17 Schema di estrusione a testa piana per *cast film*.

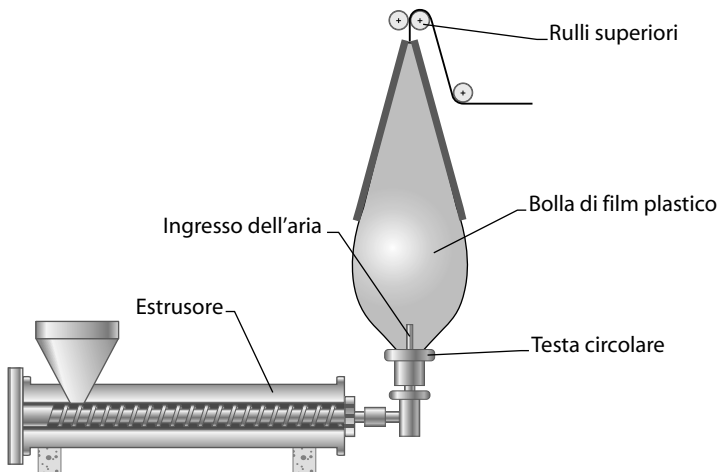


Figura 8.18 Schema di estrusione a testa circolare per *blown film*.

Tabella 8.11 Caratteristiche di film piani e di film a bolla

Caratteristica	Film piani	Film a bolla
Trasparenza	+	-
Cristallinità	-	+
Rigidità	-	+
Resistenza alla rottura	-	+
Barriera a gas e vapori	-	+
Velocità di produzione	+	-
Uniformità di spessore	+	-
Planarità	+	-

- *Cast film*. Il film che esce dalla trafila deve essere rapidamente raffreddato e avvolto in bobina. Se prodotto da una testa piana, il materiale viene colato su un cilindro rotante refrigerato (*chilling roll*) o, più raramente, viene immerso in acqua refrigerata (in realtà una soluzione di agenti distaccanti) e avvolto in bobina. Questa tecnica di produzione imparte minime tensioni al materiale, che si presenta quasi isotropo; i film così prodotti sono detti *cast film* o pellicole colate.
- *Blown film* (film a bolla). All'uscita dalla trafila circolare il tubolare potrebbe essere schiacciato e raffreddato dando luogo a un *cast film* tubolare; molto più frequentemente, tuttavia, viene gonfiato per immissione di aria compressa; l'aria introdotta (perforando il tubo che va formandosi in continuo o attraverso la stessa trafila) è trattenuta a formare una bolla grazie al sistema di raccolta, che prevede una serie di coppie di cilindri progressivamente più vicine fino a schiacciare le due facce del tubolare impedendo la fuoriuscita dell'aria. Il raffreddamento è ottenuto investendo il film dall'alto con una corrente di aria fresca o di acqua; il controllo della temperatura è un aspetto molto critico qualora si intenda indurre un'orientazione (vedi par. 8.3). Nei film prodotti mediante trafila circolare l'orientazione in direzione trasversale è ottenuta molto facilmente mediante espansione della bolla; tipicamente il rapporto tra apertura della trafila e diametro del tubolare è compreso tra 1,5 e 4. L'orientazione in senso longitudinale è invece ottenuta con una velocità di raccolta del film che è tra 1,5 e 4 volte maggiore di quella di produzione.

Le prestazioni finali delle due tecniche di formatura sono differenti e legate fondamentalmente alla velocità di raffreddamento e alle tensioni esercitate sul materiale; la tabella 8.11 riporta le caratteristiche qualitative essenziali dei due tipi di film. HDPE, LDPE e LLDPE sono i polimeri più comunemente prodotti in bolla e orientati, ma non sono gli unici.

Coestrusione. Impiegando il processo di coestrusione (figura 8.19), la produzione di film sia piani sia a bolla può condurre direttamente alla realizzazione di strutture composite (vedi anche il capitolo 10). Due o più estrusori diversi si riuniscono in un'unica trafila, che può essere piana o circolare. Esistono fondamentalmente due tecniche per produrre film coestrusi: in una i materiali si riuniscono nella testa di estrusione, nell'altra l'adesione avviene immediatamente dopo l'uscita dalla trafila. L'orientazione può essere solo successiva alle operazioni di coestrusione. Oggi, in spessori di 15-20 μm , si riescono a estrarre anche 9 strati di materiali differenti e la tecnica consente di recuperare agevolmente il materiale di riciclo, intrappolandolo tra spessori di materia prima vergine che può esplicare un efficace effetto di barriera funzionale. Ovviamente, non tutte le materie plastiche possono essere coestrate,

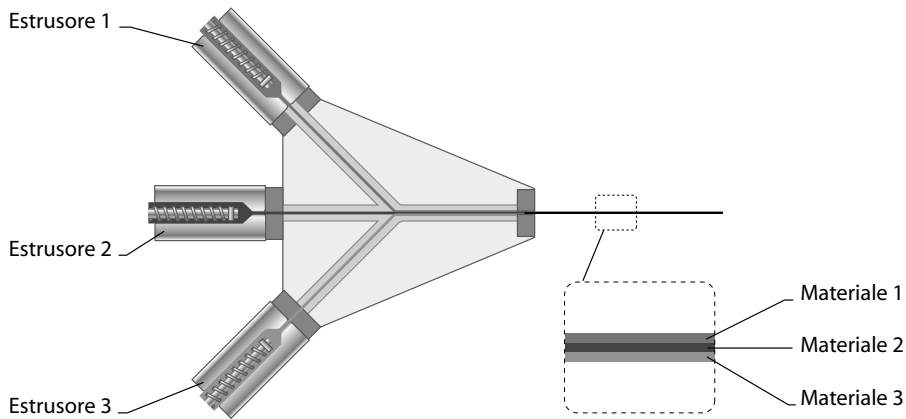


Figura 8.19 Schema di costruzione in bolla e a testa piana.

Tabella 8.12 Alcune tipiche strutture composite realizzate per costruzione

Struttura	Impieghi
HIPS/adesivo/PVDC/adesivo/HIPS	Film e foglie termoformabili
PP/adesivo/EVOH/adesivo/HDPE	Alimenti sterilizzabili
PP/riciclo/adesivo/EVOH/adesivo/riciclo/PP	Film per tutti i tipi di alimenti
PA/adesivo/LDPE	Film per tutti i tipi di alimenti
PET/adesivo/PP	Film per tutti i tipi di alimenti
EVA/PVDC+PVC/EVA	Carni e formaggi
PE/adesivo/EVOH/adesivo/HIPS	Film e foglie termoformabili
PP/adesivo/EVOH/adesivo/riciclo/adesivo/EVOH/adesivoPP	Film per tutti i tipi di alimenti

poiché per garantire l'adesione è indispensabile che vi sia affinità chimica tra i polimeri e che questi abbiano caratteristiche termiche non troppo diverse. La tabella 8.12 riporta, a titolo d'esempio, alcune strutture multistrato realizzate per costruzione e di comune impiego nel confezionamento alimentare.

8.6.3 Vaschette e corpi cavi stampati a iniezione

La tecnologia di stampaggio a iniezione si è sviluppata negli anni Cinquanta per la produzione di oggetti di materia plastica delle forme più varie e per gli utilizzi più disparati. Sfrutta le caratteristiche termoplastiche delle resine: in una pressa – sotto l'azione sia della pressione esercitata da un pistone (o da una vite), sia della temperatura – i granuli di materiale plastico sono portati allo stato fluido e iniettati attraverso uno stretto ugello all'interno di uno stampo refrigerato.

Appena il pezzo si è solidificato, lo stampo viene aperto per l'estrazione. Gli stampi sono molto costosi e il processo è discontinuo, ma consente una notevole libertà di forma, una precisione dei dettagli e un controllo accurato degli spessori in ogni punto del manufatto. I parametri di processo che possono influenzare le caratteristiche dell'imballaggio stampato sono

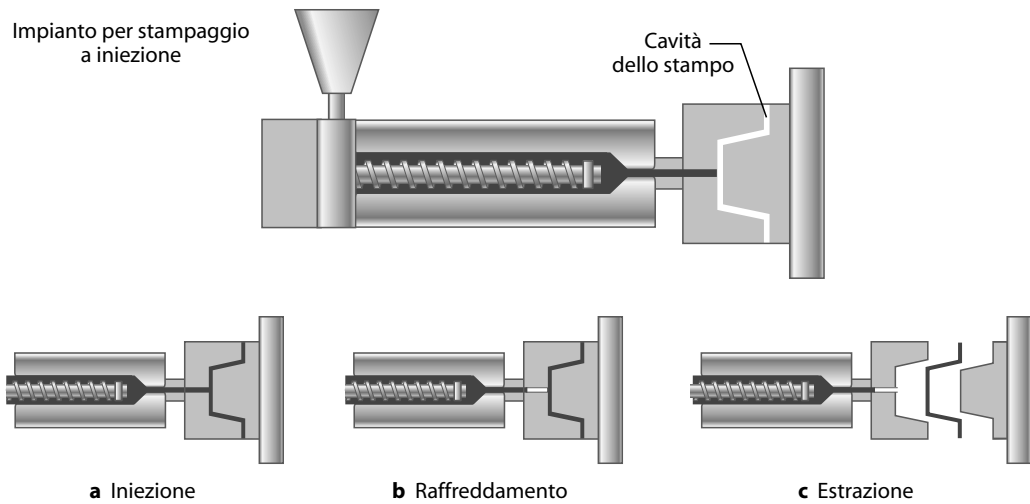


Figura 8.20 Schema di produzione di vaschette mediante stampaggio a iniezione.

la temperatura (tipica per ogni materiale plastico), la velocità di iniezione (che deve essere molto elevata per evitare un avanzamento non continuo del fronte di materia fusa) e la pressione, che è legata alle esigenze di velocità di iniezione e raggiunge per le resine più viscosse valori di 200 MPa. Le materie plastiche che si prestano a questa tecnologia sono numerose; principalmente si impiegano: HDPE, PET, PP, PS, PVC e PA.

Attraverso lo stampaggio a iniezione si possono realizzare molti corpi cavi diversi, come vaschette, coppette e bicchieri, ma anche accessori di chiusura, come capsule e tappi a vite. Per tutti, la tecnica utilizzata è facilmente riconoscibile dalla traccia lasciata sull'oggetto dal punto di iniezione della plastica. Più raramente si riescono a realizzare con questa tecnica strutture multistrato attraverso la co-iniezione di materiali differenti. Lo stampaggio a iniezione è utilizzato frequentemente per produrre preforme destinate alla produzione di flaconi e bottiglie, attraverso il soffiaggio in un secondo stampo. La figura 8.20 riproduce schematicamente la produzione di una vaschetta per stampaggio a iniezione.

8.6.4 Vaschette e corpi cavi termoformati

La tecnologia di termoformatura è più recente dello stampaggio a iniezione, essendosi sviluppata solo a partire dagli anni Sessanta. Anche la termoformatura mette a profitto le caratteristiche termoplastiche dei polimeri, ma la produzione avviene a partire da un film preesistente o da una foglia di materiale plastico (anche multistrato), che vengono riscaldati fino a renderli plastici e poi forzati in uno stampo per acquisire la forma definitiva.

Il film da termoformare viene in genere riscaldato per mezzo di resistenze elettriche o elementi a infrarossi; lo *sfondamento* può essere realizzato con tecniche molto diverse: sfruttando il vuoto, l'aria compressa, utensili meccanici o la combinazione di questi; la figura 8.21 presenta un quadro di tutte le possibili modalità di termoformatura. L'operazione di sfondamento è assai critica, poiché dalle tecniche di formatura impiegate dipende la distribuzione finale degli spessori nei diversi punti del contenitore e, di conseguenza, le prestazioni complessive di resistenza meccanica e impermeabilità.

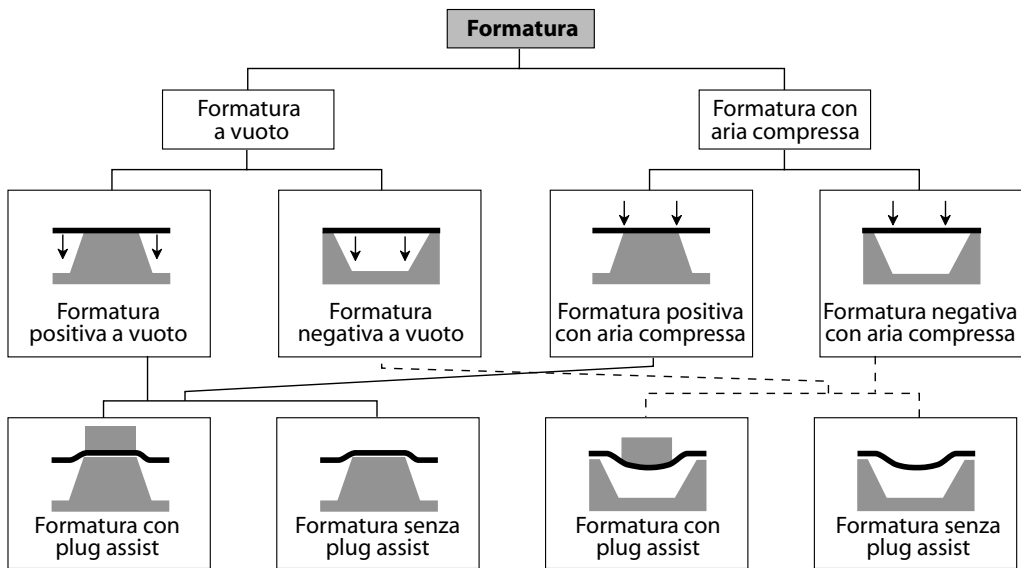


Figura 8.21 Opzioni disponibili per la realizzazione di un corpo cavo mediante termoformatura.

La termoformatura è caratterizzata da discreta versatilità, basso costo degli stampi e possibilità di produzione dell'imballaggio sulla linea di riempimento (TFFS, thermoform fill seal), che consente anche il condizionamento in asettico. Nella figura 8.22 è riprodotto un impianto di termoformatura in linea e confezionamento. Quasi tutti i materiali termoplastici, e persino alcuni materiali cellulosici (polpa di cellulosa), sono utilizzati in termoformatura, ma si impiegano soprattutto PS, PVC, PP, PE e PET; un potente impulso allo sviluppo della termoformatura, in particolare, è stato rappresentato dalla diffusione di vaschette di polistirolo espanso per il condizionamento di alimenti freschi, di origine sia vegetale sia animale.

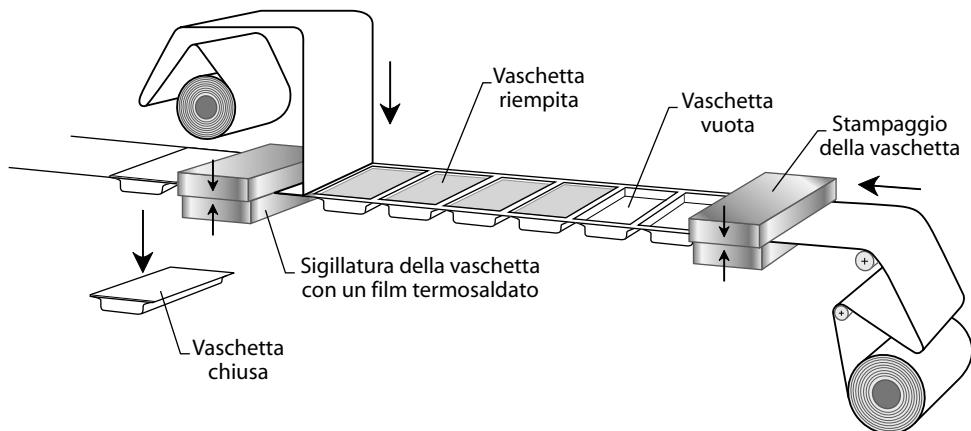


Figura 8.22 Una linea di termoformatura e confezionamento.

8.6.5 Bottiglie e flaconi di plastica

Le bottiglie e i flaconi di plastica, fino a dieci volte più leggeri di quelli di vetro, più economici e infrangibili, hanno conquistato in questi anni un mercato sempre più vasto. Teoricamente qualsiasi polimero termoplastico può essere trasformato in flaconi o bottiglie, ma in pratica si utilizzano LDPE, HDPE, PP, PVC e, soprattutto, PET nella forma bi-orientata. Si producono fondamentalmente con tre tecniche diverse, con risultati piuttosto differenti.

Estrusione e soffiaggio. Un tubo di materia plastica estruso (o coestruso, nel caso di strutture composite), detto parison, viene bloccato e portato a idonea temperatura in uno stampo, dove un soffio di aria compressa determina la forma finale espandendolo contro le pareti dello stampo (figura 8.23). Le pressioni in gioco non sono molto elevate e tipicamente inferiori a 1000 kPa. È una tecnica economica, particolarmente indicata per corpi cavi di grandi dimensioni; ha lo svantaggio di produrre scarti (le parti che restano all'esterno dello stampo, dette *matarozze*) e di non consentire la finitura ottimale, specie dell'imboccatura. HDPE, PP, e PVC – a volte resi impermeabili ai gas per coestrusione con EVOH o PA – sono i tipici polimeri utilizzati per questa tecnica di produzione, che richiede specifici valori di viscosità del fuso.

Iniezione e soffiaggio. Anche questo è un processo a due stadi. Per stampaggio a iniezione viene preparata una preforma (può essere anche di materiale composito), che ha già l'imboccatura di forma e dimensioni definitive; in una seconda fase (che può avere luogo anche in un'azienda diversa, come accade spesso per il condizionamento dell'acqua minerale) la preforma viene soffiata in un diverso stampo fino ad acquisire le dimensioni e la forma finale. Con questa tecnica produttiva si producono flaconi e bottiglie di PS, LDPE, LLDPE, HDPE, PP, PVC e PET. La tecnica di iniezione e soffiaggio permette un migliore controllo dei par-

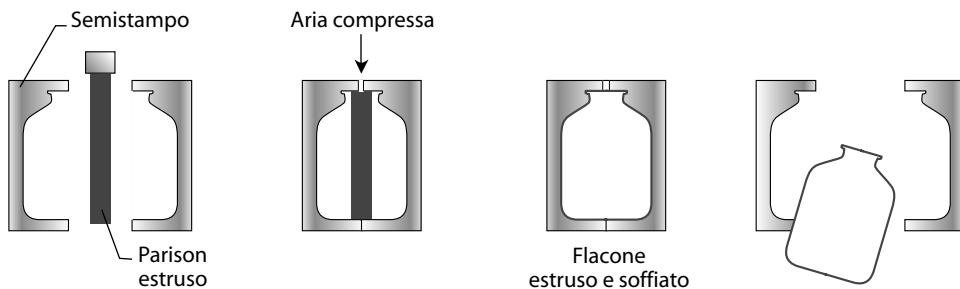


Figura 8.23 Fasi della produzione di un flacone di plastica per estrusione e soffiaggio.

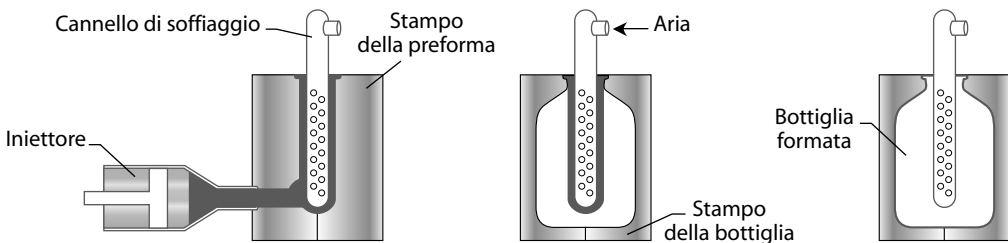


Figura 8.24 Fasi della produzione di un flacone di plastica per iniezione e soffiaggio.

ticolari della bottiglia, specie all'imboccatura, e nessuna produzione di scarto (figura 8.24); è più costosa della precedente e più indicata per piccole dimensioni.

Soffiaggio e stiro. In qualsiasi modo venga realizzata la preforma (per estrusione o iniezione), in fase di soffiaggio è possibile, esercitando un'azione meccanica in senso longitudinale e controllando rigorosamente le temperature, impartire un'orientazione alle macromolecole del polimero plastico, migliorando tutte le caratteristiche dell'imballaggio finito (barriera ai gas, trasparenza, robustezza). Il procedimento può essere eseguito in due stadi o in un'unica macchina ed è la tecnica di elezione per le bottiglie di PET destinate a bevande gassate. L'orientazione in senso verticale è determinata dall'azione di un pistone spinto nella preforma, quella orizzontale dall'azione dell'aria compressa spinta a circa 4 MPa.

La bottiglia di PET bi-orientato, in particolare, è prodotta stirando e soffiando la preforma a una temperatura di 90-100 °C, poco al di sopra della temperatura di transizione vetro-sa, per evitare la cristallizzazione del polimero, che renderebbe meno trasparente il contenitore (figura 8.25). Per una bottiglia di 2 litri i rapporti di stiro sono generalmente di 2,3:1 in senso longitudinale e di 3,9:1 in senso trasversale; non tutto il corpo della bottiglia risulta orientato, ma solo le pareti, in quanto l'imboccatura e il fondo non subiscono alcuna significativa trasformazione strutturale.

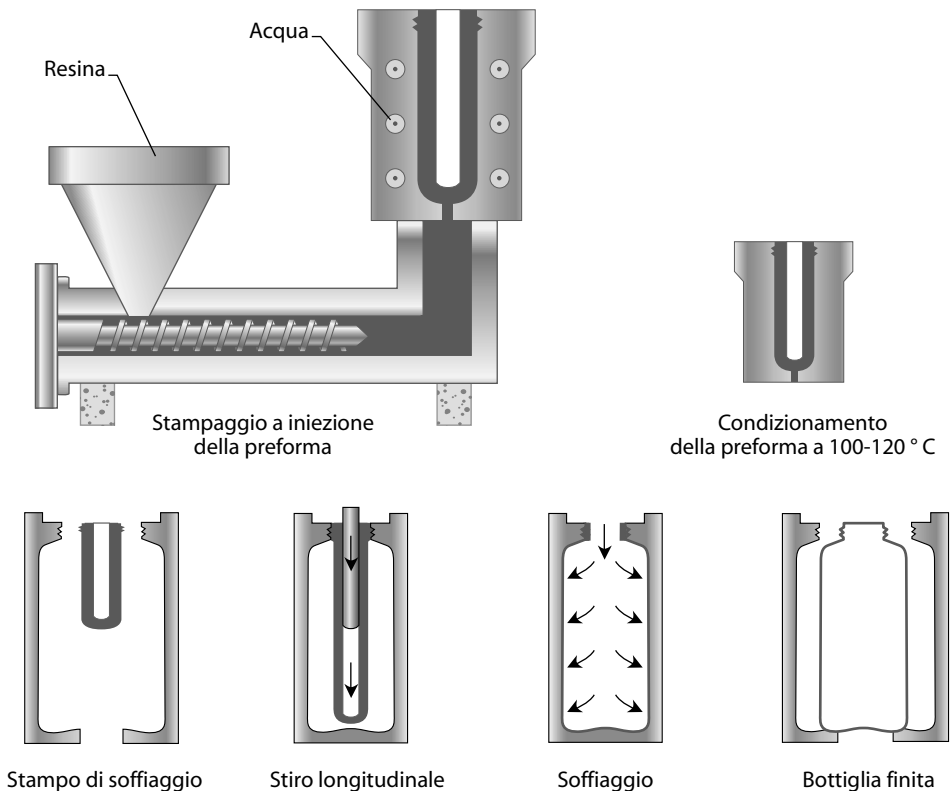


Figura 8.25 Fasi della produzione di una bottiglia di PET per iniezione, stiro e soffiaggio.

8.7 Materie plastiche espansive

Poiché in fase di lavorazione le materie plastiche – sia termoplastiche sia termoindurenti – si presentano come materiali plastico-viscosi, è relativamente semplice incorporare nella loro struttura gas finemente distribuiti per produrre materiali espansi, vere e proprie schiume solide. Per la loro grande leggerezza, a fronte di importanti proprietà meccaniche e di isolamento termico, i manufatti di plastica espansa (film, vaschette, corpi cavi ecc.) trovano interessanti e utili applicazioni nel campo del food packaging. I fattori che contribuiscono a limitare lo scambio termico sono fondamentalmente legati alla bassa frazione volumetrica di fase solida nell'espanso e alla bassa conducibilità termica dell'aria o del gas intrappolato nelle celle delle schiume. La densità dell'espanso è fino a 100 volte inferiore rispetto a quella del polimero da cui proviene; pertanto la frazione di solido presente nella schiuma risulta 100 volte inferiore. La conducibilità termica dell'aria intrappolata nell'espanso (aria secca: $0,026 \text{ W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), inoltre, risulta fino a 20 volte inferiore rispetto a quella del polimero di provenienza (LDPE: $0,48 \text{ W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, di norma il rapporto tra il modulo di compressione dell'espanso e quello del polimero non espanso è proporzionale al quadrato del corrispondente rapporto di densità:

$$Ee/Es = (\rho e/\rho s)^2$$

dove:

Ee = modulo di compressione dell'espanso

ρe = densità dell'espanso

Es = modulo di compressione del solido

ρs = densità del solido

Questo significa che, se la densità dell'espanso è 1/100 di quella del solido, il rapporto tra i moduli sarà 1/10000, e ciò può significativamente aumentare la capacità ammortizzante del materiale espanso. La rigidità dei manufatti espansi, invece, aumenta proporzionalmente alla terza potenza dello spessore della parete; pertanto, a parità di peso, i manufatti espansi risultano notevolmente più rigidi di quelli omogenei.

La tabella 8.13 presenta alcuni dati caratteristici degli espansi plastici più comuni. Polietilene e polipropilene sono convenientemente trasformati in espansi in forma di film o foglie, ma nel food packaging le applicazioni più comuni riguardano il polistirene (o polistirolo), le cui principali tecnologie di produzione sono descritte di seguito.

Polistirene espanso sinterizzato (EPS)

Granuli di polistirene in acqua vengono addizionati in genere di pentano (dal 2% all'8%), ma sono utilizzabili anche altri agenti espandenti e in diversa concentrazione. La successiva

Tabella 8.13 Alcuni valori indicativi delle proprietà di polimeri espansi

Polimero espanso	Densità (g cm^{-3})	Modulo di compressione (kPa)	Conducibilità termica ($\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
Polietilene	0,026-0,043	–	0,036-0,053
Polipropilene	0,010-0,096	974*	0,039
Polistirene	0,016-0,160	7.600**	0,030-0,037

* Per densità di $0,039 \text{ g cm}^{-3}$

** Per densità di $0,030 \text{ g cm}^{-3}$

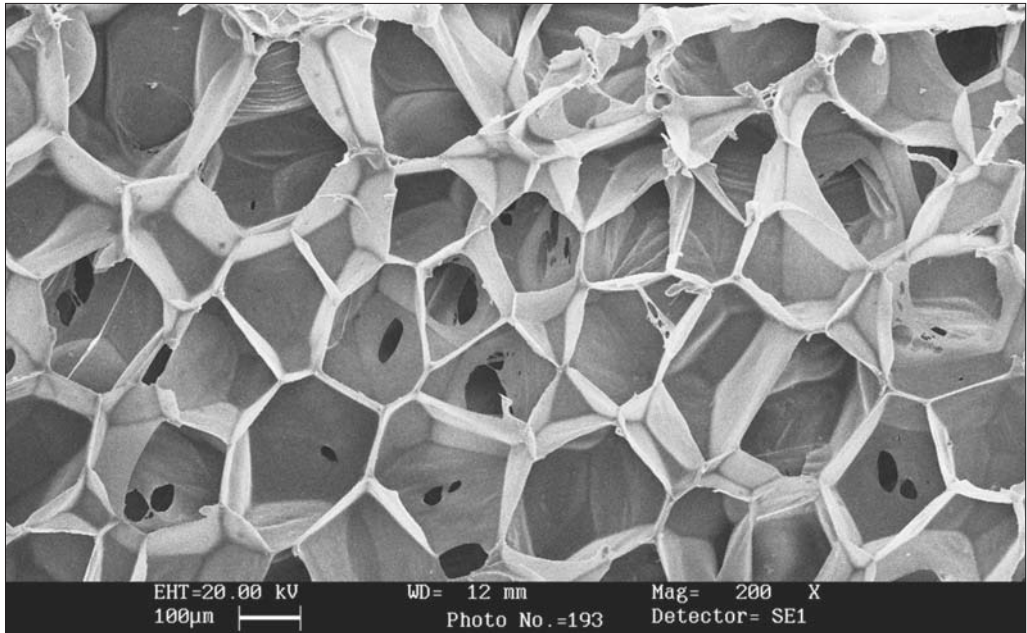


Figura 8.26 Immagine al microscopio elettronico di polistirene espanso a celle aperte. (Per gentile concessione di Sirap-Gema SpA)

compressione del sistema determina la diffusione del solvente basso bollente (pentano) all'interno del granulo, che risulta così saturato dall'idrocarburo dopo l'asciugatura effettuata al termine del processo. In una seconda fase, che può avere luogo parecchio tempo dopo, i granuli vengono introdotti in una camera chiusa nella quale è possibile immettere vapore d'acqua a circa 120-130 °C; tale trattamento determina il rammollimento della plastica e il suo successivo rigonfiamento dovuto all'ebollizione del pentano in essa presente. Si ottengono così le sferette di polistirolo, che saranno poi sinterizzate in lastre o blocchi o formate in stampi. La densità del materiale ottenuto è di 20-50 kg m⁻³.

Polistirene espanso estruso (XPS)

Il polistirolo viene addizionato di gas all'interno dell'estrusore che termina con una trafilatura rettilinea; all'uscita della testa dell'estrusore il salto di pressione determina l'espansione del gas e la formazione continua della schiuma sotto forma di lastra, che sarà poi impiegata per realizzare, mediante termoformatura, vaschette, vassoi o qualsiasi altro oggetto. Una recente e assai interessante variante di questa tecnologia prevede l'aggiunta al polimero di un additivo tensioattivo e una fase di lavorazione meccanica per determinare la rottura delle pareti delle cellule della schiuma. Questa struttura, detta a celle aperte, risulta molto utile nella produzione di vaschette per i prodotti carnei freschi. Per l'accessibilità del suo volume interno e per l'idrofilia indotta dall'additivo, favorisce infatti l'assorbimento di sangue ed essudati, rappresentando un'ottima alternativa ai *pads* assorbenti utilizzati per le stesse applicazioni (figura 8.26).

Gli esercizi di autovalutazione di questo capitolo si trovano a pagina 516

Bibliografia

- Abdel-Bary EM (2003) *Handbook of Plastic Films*. Rapra Technology, Shawbury.
- Brown WE (1992) *Plastics in Food Packaging*. Marcel Dekker, New York.
- Direttiva 94/62/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 20 dicembre 1994, sugli imballaggi e i rifiuti di imballaggio. GU L 365 del 31.12.1994.
- Gibson LJ, Ashby MF (1988) *Cellular Solids: Structure & Properties*. Pergamon Press, Oxford.
- Hernandez RJ, Selke SEM, Culter J, Culter JD (2000) *Plastics Packaging: Properties, Processing, Applications, and Regulations*. Hanser Gardner Publications, Cincinnati.
- Iascone B, Iascone P (2008) *Imballaggio in cifre. Consumativo generale 2007 dell'industria italiana dell'Imballaggio*. Istituto Italiano Imballaggio, Milano.
- ISO Standard (2001) ISO/DIS 1043-1 Plastics - Symbols and abbreviated terms - Part 1: Basic polymers and their special characteristics. International Organization for Standardization, Geneva.
- Jenkins W, Harrington JP (1991) *Packaging Foods with Plastics*. Technomic Publishing, Lancaster, PA.
- Lee DS, Yam KL, Piergiovanni L (2008) *Food Packaging Science and Technology*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 141-175.
- Modern Plastic Magazine (1994) *Modern Plastics Encyclopedia Handbook*, McGraw-Hill, Columbus, OH.
- Osborn KR, Jenkins WA (1992) *Plastic Films*. Technomic Publishing, Lancaster, PA.
- Paine FA, Paine HY (1992) *A Handbook of food packaging* (2nd ed). Blackie Academic & Professional, London.
- Piringer OG, Barner AL (2000) *Plastic Packaging Materials for Food*. Wiley-VCH Publisher, Weinheim.
- Sinn H, Kaminsky W (1980) Ziegler-Natta Catalysis. *Advances in Organometallic Chemistry*, 18: 99.
- Stepek J, Duchacek V, Curda D et al. (1987) *Polymers as materials for packaging*. Ellis Horwood, Chichester.
- Throne J, Ashby MF (1996) *Thermoplastic Foams*. Sherwood Publishers, Hinckley, OH.

Capitolo 9

Materiali e imballaggi prodotti a partire da biopolimeri

La progettazione e la realizzazione di imballaggi per alimenti non possono prescindere dalla logica dello sviluppo sostenibile, che – seppure non esclusivamente basata sul ruolo dei materiali e sulla loro eco-compatibilità – deve considerare il destino dell'imballaggio al termine del suo ciclo di vita. Negli ultimi anni diverse problematiche, quali il costo del petrolio e la sua disponibilità limitata, il volume dei rifiuti da imballaggio e le difficoltà legate allo smaltimento, hanno rappresentato le forze motrici per l'individuazione di soluzioni concrete, in grado di fornire un contributo alla sostenibilità ambientale. Tra queste, l'impiego di biopolimeri come base di partenza per la realizzazione di materiali e imballaggi rappresenta una delle sfide più innovative e competitive.

L'interesse verso tali materiali è molto cresciuto negli ultimi tempi e tenderà ulteriormente ad aumentare, come si può osservare nella figura 9.1, che riporta la produzione mondiale

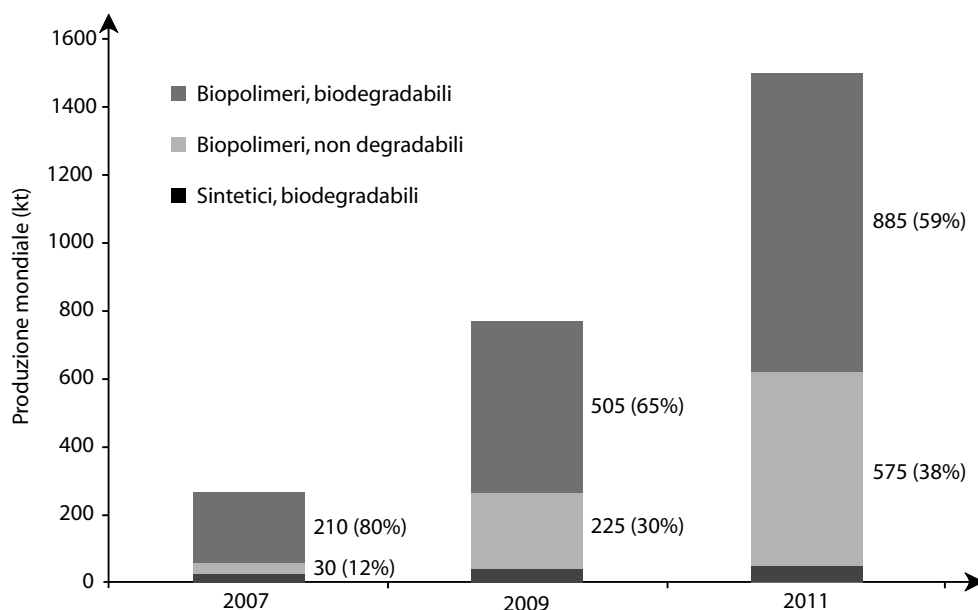


Figura 9.1 Produzione mondiale di materiali biopolimerici. (Da European Bioplastics Association)

di materiali biopolimerici e la previsione di crescita per il 2011. È inoltre interessante osservare che secondo la European Bioplastics Association la crescita sarà maggiore per i biopolimeri non degradabili rispetto a quelli biodegradabili. Tali previsioni sono da ricondurre a due principali fattori:

- la prevista ottimizzazione delle caratteristiche dei biopolimeri per specifiche applicazioni e al conseguente loro sviluppo;
- la messa a punto di tecniche di riciclo che consentano un prolungamento della vita utile dei biopolimeri, rispetto al compostaggio.

Sebbene le prospettive di sviluppo di questa categoria di materiali siano ottimistiche, un loro impiego diffuso nel settore del food packaging sarà possibile solo se le prestazioni funzionali saranno tali da competere con quelle degli attuali materiali, non solo in termini di economicità, ma anche di adeguatezza nella protezione degli alimenti più sensibili per le applicazioni di food packaging.

9.1 Origine e definizione di biopolimero

I biopolimeri appartengono alla categoria dei cosiddetti *bio-based materials*, ossia materiali organici nei quali il carbonio deriva esclusivamente da risorse biologiche rinnovabili. Più specificamente, per biopolimero si intende un materiale polimerico estratto direttamente o prodotto indirettamente da biomassa. Tali materiali non sono necessariamente commestibili, né obbligatoriamente del tutto biodegradabili secondo le definizioni ufficiali, ma il loro principale vantaggio consiste nella facilità con cui possono essere eliminati (compostabili) e nel basso impatto ambientale legato al non depauperamento di risorse energetiche non rinnovabili.

Si è soliti associare ai biopolimeri i concetti di biodegradabilità e di compostabilità. Spesso la solubilità in acqua è erroneamente considerata sinonimo di biodegradabilità e la biodegradabilità sinonimo di compostabilità. La differenza tra tali concetti (introdotti nel paragrafo 2.2.4.1 e approfonditi nel paragrafo 9.2.3) è sinteticamente riportata di seguito.

Biodegradabilità È la decomposizione di una sostanza organica per azione di microrganismi ed enzimi presenti in natura. Si parla di biodegradazione completa o mineralizzazione quando la sostanza organica è degradata fino a CO₂, H₂O, sali minerali e altri prodotti a basso peso molecolare. L'arco temporale della biodegradazione è connesso a molteplici fattori – quali temperatura, umidità, ossigenazione e concentrazione di microrganismi ed enzimi – ed è, di conseguenza, difficilmente quantificabile. Un imballaggio risulta biodegradabile se viene coinvolto in questo processo ovunque esso capiti, ovunque si trovi e se non ha bisogno di nessuna azione “artificiale” per l'induzione all'avvio dello stesso. In altre parole, la biodegradabilità implica strettamente il concetto di naturalezza nei tempi, nella spontaneità, nello svolgimento e nello sviluppo del processo.

Compostabilità È la possibilità di controllare artificialmente i parametri che influenzano la biodegradabilità, al fine di aumentarne la velocità in regime di condizioni controllate in apposite strutture destinate a tale funzione. I requisiti richiesti dalla normativa vigente in materia di compostabilità (descritti al paragrafo 9.2.3) consentono, di fatto, di discriminare tra materiali biodegradabili e compostabili. Si può comprendere per quale ragione un materiale biodegradabile può, di fatto, non degradarsi completamente in un tempo breve. È inoltre im-

portante sottolineare che, mentre alcuni biopolimeri possono essere biodegradabili, non tutti i materiali biodegradabili derivano da sostanze naturali.

A seconda dell'origine, i biopolimeri sono classificati in tre principali categorie (figura 9.2).

1. Polimeri direttamente ottenuti da fonti naturali, vegetali o animali; per esempio polisaccaridi, come amido e cellulosa, o proteine, come caseina e glutine.
2. Polimeri prodotti per via sintetica a partire da monomeri bio-derivati; un esempio è il polilattato, un bio-poliestere ottenuto da acido lattico di fermentazione
3. Polimeri ottenuti da microrganismi anche geneticamente modificati; per esempio il pullulano e molti poliesteri non aromatici come i poliidrossialcanoati.

9.1.1 Biopolimeri direttamente estratti da fonti naturali

I biopolimeri più comunemente disponibili per questa prima categoria sono estratti principalmente da piante e animali. Ne sono esempio polisaccaridi come cellulosa, amido, pectine e chitine e proteine come caseina, proteine del siero, collagene e proteine della soia. Per loro natura, molti di questi polimeri sono sensibili all'umidità e talvolta cristallini, caratteristiche all'origine di problemi di performance e processabilità.

9.1.1.1 Cellulosa

Tra i biopolimeri di origine polisaccaridica, un ruolo importante spetta alla *cellulosa*: il più abbondante polimero naturale presente sulla Terra e, ovviamente, il meno costoso. La cellulosa rappresenta, ormai da secoli, la materia prima per la produzione di carta e cartone; tuttavia – a causa della natura idrofilica, dell'insolubilità e della struttura cristallina – è difficile da utilizzare come materiale per la produzione di imballaggi alimentari. A ciò si aggiunge la bassa resistenza termica, che non la rende adatta alla produzione di materiali e manufatti attraverso le tradizionali tecniche di trasformazione (estrusione, stampaggio ecc.): la sua temperatura di fusione teorica è, infatti, superiore a quella di degradazione. Tuttavia, con alcuni accorgimenti, la cellulosa può essere modellata con tecnologie diverse da quelle tradizionali (vedi par. 7.6) per ottenere imballaggi dalle forme più varie.

Le tecnologie per trasformare la cellulosa e renderla utilizzabile come materia prima per imballaggi flessibili alimentari diversi dalla carta sono note da circa un secolo; la conversione in Cellophane (cellulosa rigenerata) è quella che ha avuto maggiore successo, ma le drastiche, complesse e costose condizioni di trasformazione, basate sull'impiego di reagenti chimici concentrati (acidi e basi forti, sali ecc), non consentono a tale materiale di rientrare a pieno titolo nella categoria dei biopolimeri. Inoltre, è bene tenere presente che in fase di produzione vengono utilizzati coadiuvanti diversi, come tensioattivi, stabilizzanti ecc., fondamentali per la buona riuscita del processo e per l'ottenimento di cellulosa rigenerata con prestazioni interessanti per le applicazioni di food packaging. Trovare reagenti e coadiuvanti di processo alternativi a quelli impiegati per la rigenerazione della cellulosa non è facile, poiché le elevate forze di interazione presenti nella catena polimerica – che ne rendono unica la struttura – ne impediscono anche la dissoluzione nei comuni solventi polari.

9.1.1.2 Amido

Il biopolimero di natura polisaccaridica più promettente, appartenente a questa categoria è l'*amido*. Il costo ridotto, l'ampia disponibilità e la rinnovabilità hanno determinato un forte

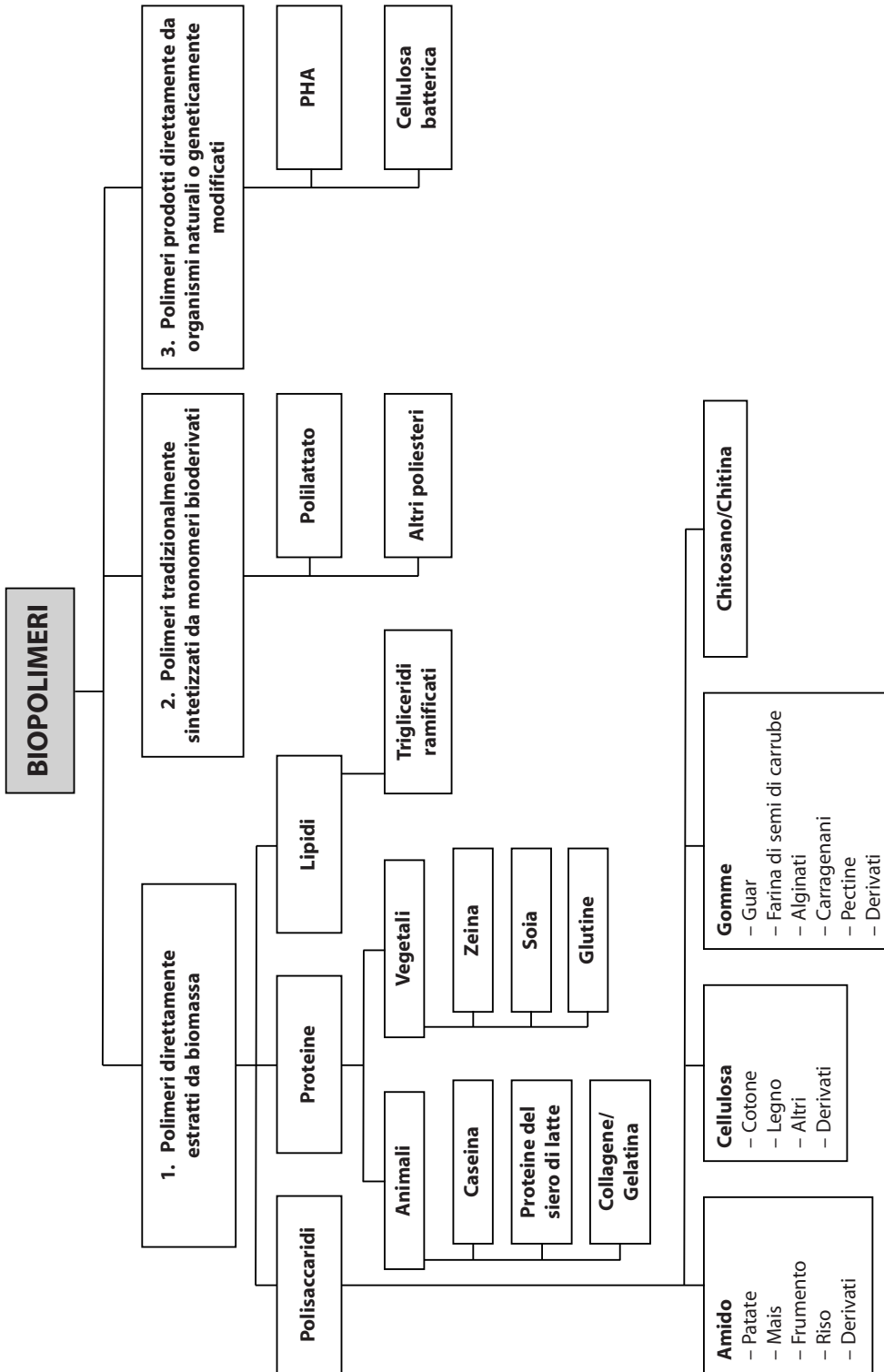


Figura 9.2 Principali tipologie di biopolimeri. (Modificato da van Tuil et al., 2000)

interesse verso la possibilità di ottenere materiali e oggetti a base amido come alternativa ai polimeri sintetici. L'amido è biodegradabile in condizioni ambientali anche molto diverse e, teoricamente, consente di produrre oggetti totalmente biodegradabili.

Le fonti più importanti di amido sono: mais, frumento, patata, tapioca e riso. Qualunque sia il vegetale da cui origina, l'amido risulta sempre costituito da una miscela di amilosio (polimero lineare del glucosio) e di amilopectina (polimero ramificato del glucosio), le cui proporzioni relative possono influenzare fortemente le condizioni di trasformazione e il prodotto finale. L'amido, in natura, è cristallino e si presenta in forma di granuli dell'ordine di 15-100 micron di diametro; le corte e ramificate catene dell'amilopectina sono, infatti, in grado di formare strutture elicoidali che cristallizzano, ossia si dispongono nello spazio in modo molto ordinato. I granuli di amido sono caratterizzati da elevata idrofilicità e da associazioni intermolecolari molto forti, dovute all'elevato numero di legami idrogeno che si formano tra i gruppi idrossilici della superficie del granulo. Il punto di fusione dell'amido nativo è molto più alto della sua temperatura di decomposizione termica; pertanto, la scarsa stabilità termica dell'amido nativo e le sue modeste proprietà meccaniche rendono necessari interventi di modificazione per ottenere materiali con le caratteristiche desiderate.

La struttura cristallina dell'amido nativo può essere distrutta dall'azione della pressione, del calore, del lavoro meccanico oppure mediante l'aggiunta di molecole con funzione plasticizzante, che abbassano l'attività dell'acqua e quindi limitano la crescita microbica. I più comuni agenti plasticizzanti sono glicerolo, urea, zucchero invertito, gelatina, olio di soia e propilenglicole. In questo modo i granuli di amido cristallino possono essere trasformati in amido termoplastico, utilizzabile per la produzione di materiali e oggetti anche destinati al settore del packaging alimentare.

La destrutturazione termica dell'amido si realizza riscaldandolo in un mezzo acquoso fino a temperature superiori a quella di transizione vetrosa (T_g) e di fusione (T_m). Il granulo si rigonfia, assorbendo acqua, e perde il suo stato cristallino; tale fenomeno, noto come gelatinizzazione, è una transizione da uno stato ordinato a uno disordinato. Il riscaldamento e la progressiva idratazione del granulo indeboliscono la struttura dell'amido, provocandone la rottura e trasformando il mezzo acquoso in soluzione, con una conseguente riduzione di viscosità. Durante il raffreddamento e il successivo riposo della soluzione, le molecole di amilosio adiacenti presentano una forte tendenza ad associarsi attraverso la formazione di legami idrogeno. Il fenomeno, conosciuto come retrogradazione, si manifesta con la formazione di un precipitato o di un gel, a seconda delle condizioni di raffreddamento. La retrogradazione (detta anche ricristallizzazione) ha luogo facilmente anche quando l'amido gelatinizzato è conservato in presenza di alti valori di umidità relativa o di elevate concentrazioni di plasticizzante. Proprio per queste proprietà, l'amido è adatto alla formazione di film e di coating che trovano applicazione nel settore del packaging alimentare; si presta anche alla tecnica dell'estrusione, durante la quale – per l'azione termica e meccanica – viene convertito in amido termoplastico. Da solo, tuttavia, questo polimero non forma materiali con sufficienti proprietà meccaniche ed è necessario modificarlo profondamente aggiungendo sostanze plasticizzanti.

È stato dimostrato che la conformazione nativa dell'amido può essere destrutturata anche mediante additivazione di sostanze di sintesi. L'aggiunta di alcol polivinilico o di policaprolattone, come pure la copolimerizzazione con acrilonitrile e metacrilato, conducono alla produzione di materiali comunque completamente biodegradabili in fase di compostaggio.

Miscele di amido, glicerolo e pectine ottenute da agrumi hanno portato alla produzione di pellicole flessibili e resistenti, stabili fino a 180 °C, le cui buone caratteristiche meccaniche possono essere spiegate dalle interazioni tra amilosio e pectine e tra pectine e glicerolo.

9.1.1.3 Altri polisaccaridi

Le *pectine* sono polimeri dell'acido galatturonico che possono essere parzialmente esterificati con alcol metilico. I polisaccaridi solubili in acqua, come le pectine, tendono a formare film che possono essere impiegati nella realizzazione di sottili strati commestibili (*edible coating*) applicabili sulla superficie di un alimento o tra strati diversi dello stesso prodotto. Attualmente, il principale ruolo che rivestono i film a base di pectina è quello di proteggere l'alimento e consentire, ove richiesto, la modulazione dei fenomeni respiratori (soprattutto nel caso di vegetali freschi), il rilascio di sostanze con azione specifica (per esempio antiossidanti e antimicrobici) oppure il rallentamento di fenomeni di diffusione di acqua tra componenti dello stesso alimento preservando le caratteristiche di consistenza delle diverse fasi a contatto. Sebbene si tratti di biomateriali a contatto diretto con gli alimenti, i film a base di pectina attualmente non trovano nel settore del food packaging applicazioni che le rendano simili ai polimeri tradizionali.

Il *chitosano* è una macromolecola naturale che si ottiene per parziale deacetilazione della chitina, una sostanza polisaccaridica contenuta nell'esoscheletro di numerosi invertebrati. Chimicamente si tratta di un copolimero delle unità (1-4)-2-ammino-2-deossi-beta-D-glucopiranosio e di (1-4)-2-acetammide-2-deossi-beta-D-glucopiranosio. Il chitosano si presenta con una conformazione a doppia elica stabilizzata da legami idrogeno intramolecolari. (per la struttura, vedi cap. 2).

In generale il chitosano è utilizzato per diverse applicazioni: come flocculante e chiarificante, nella produzione di membrane gas-selettive, come antimicrobico ecc. L'interesse per il chitosano nell'ambito dei biopolimeri nasce dalla sua capacità di formare film e, in generale, materiali con barriera ai gas molto bassa; è inoltre largamente utilizzato per produrre rivestimenti per altri bio-materiali al fine di compensarne le proprietà di barriera ai gas. Tuttavia, come gli altri biopolimeri di origine polisaccaridica, è sensibile all'umidità.

Le proprietà cationiche del chitosano offrono buone e interessanti opportunità di interazione elettrica con numerosi composti, che possono essere utilmente incorporati nella matrice al fine di conferire al materiale specifiche caratteristiche; la presenza di cariche può infatti essere utilizzata per incorporare e/o rilasciare sostanze attive in modo controllato.

Come già accennato, il chitosano presenta proprietà antimicrobiche probabilmente da ascrivere alla sua carica positiva, che si oppone a quella negativa delle membrane cellulari; numerose sperimentazioni ne hanno infatti dimostrato l'efficacia nel rallentare la proliferazione microbica in diversi alimenti, con conseguente prolungamento della shelf life di questi ultimi. Un'altra interessante proprietà del chitosano è la capacità di assorbire ioni metallici e quindi di rallentare i fenomeni di ossidazione dei prodotti alimentari confezionati.

9.1.1.4 Proteine

Le *proteine* sono copolimeri random di amminoacidi; per la loro natura chimica e le molteplici strutture tridimensionali che possono assumere, si prestano molto bene a modificazioni chimiche che ne consentono l'impiego come materiali strutturali. Quelle di maggiore interesse per il food packaging possono essere di origine sia vegetale (per esempio, glutine, proteine della soia e della patata) sia animale (caseine, collagene, gelatina e cheratina). Tali proteine, infatti, si prestano a essere filmate; a oggi, le maggiori applicazioni in campo alimentare sono da ricercarsi nell'impiego quali materiali commestibili (*edible film*).

In termini molto generali, i film a base di proteine naturali presentano discrete caratteristiche meccaniche e buona resistenza alla trasmissione di ossigeno e anidride carbonica, ma

elevata permeabilità e sensibilità al vapor d'acqua. Per ovviare a questo inconveniente, i film proteici possono essere laminati con altri materiali oppure miscelati con biopolimeri caratterizzati da maggiore resistenza all'umidità. Ulteriori soluzioni per ottenere specifiche proprietà possono essere trovate nella modificazione chimica ed enzimatica dei gruppi funzionali delle proteine stesse.

Oltre agli impieghi come film, le proteine trovano applicazione anche in formulazioni che comprendono biopolimeri di natura polisaccaridica. L'irrigidimento del reticolo di queste matrici – ottenuto tramite incorporazione di proteine atte alla formazione di network strutturali, caratterizzati da maggiore rigidità e minore permeabilità – può, infatti, rappresentare una soluzione semplice e perfettamente biocompatibile per modulare le proprietà del prodotto. In generale, i materiali di natura proteica offrono ampie prospettive di utilizzo come biopolimeri nel settore del packaging; tuttavia, nonostante questa potenzialità, le concrete possibilità di ottenere materiali di packaging da proteine sono attualmente minori di quelle offerte dai biopolimeri di natura polisaccaridica, principalmente a causa del loro costo ancora troppo elevato.

Tra le proteine di maggiore interesse quali biopolimeri vi sono le *caseine*, proteine derivate dal latte. La lavorazione delle caseine addizionate con opportuni plasticizzanti, a temperature intorno a 80-100 °C, consente di ottenere materiali con proprietà meccaniche variabili da rigide e fragili a elastiche e flessibili. Le caseine si prestano anche alla lavorazione di film a bolla e di film estensibili, che sono però spesso opachi. Le caseine non si dissolvono direttamente in acqua, ma in 24 ore tendono ad assorbirne il 50% in peso. Per le sue eccellenti proprietà adesive la caseina è a oggi utilizzata come colla per etichette.

Si presta alla produzione di biopolimeri anche il *glutine*, un complesso alimentare costituito essenzialmente dalle principali proteine di riserva (80-90%) delle cariossidi di alcuni cereali: gliadine e glutenine.

Il glutine si forma impastando con acqua la farina di alcuni cereali: nelle macromolecole proteiche la presenza di acqua provoca, inevitabilmente, una nuova disposizione tridimensionale, nella quale le zone idrofiliche vengono esposte all'esterno verso il solvente, mentre quelle idrofobiche vengono nascoste e protette verso l'interno. Questa particolare situazione favorisce l'interazione tra le singole catene proteiche. I trattamenti meccanici del glutine portano alla formazione di ponti disolfuro tra i residui dell'amminoacido cisteina, che è relativamente abbondante nel glutine; l'impasto che si ottiene si presenta come un reticolo viscoelastico, capace di coniugare coesione ed elasticità. Essendo un co-prodotto dell'industria dell'amido di frumento, il glutine è disponibile in grandi quantità e a costi relativamente bassi; tali aspetti, uniti alle sue caratteristiche intrinseche, ne fanno un candidato ideale per la conversione in materiali bio-based.

La processabilità del glutine, strettamente correlata alle sue proprietà termo-meccaniche, è però difficoltosa e richiede la riduzione con opportuni agenti dei ponti disolfuro. In presenza di tali agenti, le temperature di lavorazione del glutine sono comprese tra 70 e 100 °C. I materiali a base di glutine presentano valori di brillantezza (*gloss*) molto elevati, simili a quelli del polipropilene. Inoltre il glutine ha buona resistenza all'acqua, poiché non si dissolve in essa, ma ha tendenza ad assorbirla se vi è immerso.

La *zeina* comprende un gruppo di proteine solubili in alcol (prolammine) presenti nell'endosperma delle cariossidi di mais. La zeina commerciale è un sottoprodotto dell'industria di macinazione del mais; è da tempo utilizzata per il rivestimento di formulazioni alimentari e farmaceutiche. Nel settore del packaging alimentare la capacità filmogena di tale proteina è ben conosciuta: infatti si realizzano film con tecniche di casting ed estrusione; poiché i film ottenuti sono generalmente fragili, è necessario utilizzare agenti plasticizzanti.

9.1.2 Biopolimeri prodotti per sintesi chimica a partire da monomeri naturali

I biopolimeri che appartengono a questa categoria sono ancora poco numerosi; quello con le applicazioni commerciali più numerose e con le maggiori prospettive di sviluppo è, probabilmente, il PLA (polilattato). I biopolimeri di questa classe non sono ottenuti come tali da fonti naturali; la loro produzione richiede, infatti, l'intervento delle biotecnologie, o più semplicemente della natura, sulle sostanze di partenza. Nel caso del PLA, per esempio, il monomero è l'acido lattico prodotto per fermentazione di substrati ricchi di carboidrati, di origine sia vegetale (melasse, amido di mais, succhi vegetali ecc.) sia animale (come il siero di caseificazione). Essendo una molecola chirale, esistono due enantiomeri di acido lattico: L- e D-acido lattico; come conseguenza, i polimeri derivanti dall'esterificazione delle due forme (PLLA e PDLA) hanno caratteristiche ottiche diverse, pur essendo entrambi semicristallini; la miscela delle due forme (PDLLA), di riscontro più frequente, si presenta invece come un polimero più o meno amorfo o cristallino, che può essere usato a contatto con gli alimenti in quanto generalmente riconosciuto come sicuro (GRAS, *generally recognized as safe*).

I polimeri derivati dall'acido lattico possono essere sintetizzati tramite polimerizzazione per condensazione diretta dell'acido lattico (ottenendo i cosiddetti *poly-lactic acid*) oppure mediante polimerizzazione con apertura dell'anello attraverso il prodotto intermedio lattide (e in questo caso sono detti *poly(lactide)*).

Nella polimerizzazione per condensazione si ha l'eliminazione di acqua con l'uso di un solvente sotto vuoto spinto e a elevata temperatura (figura 9.3). Il polimero finale può essere composto da uno solo dei due stereoisomeri (D- o L-acido lattico), da una combinazione di entrambi in diversi rapporti oppure da una combinazione di acido lattico e altri idrossiacidi. L'acqua che si forma per condensazione è difficile da rimuovere e ciò limita il peso molecolare del polimero finale, che si attesta intorno a valori medio-bassi. Di conseguenza con tale processo si possono ottenere solo polimeri fragili e simili al vetro, inutilizzabili proprio a causa delle scarse proprietà meccaniche. Per ovviare alle difficoltà associate all'eliminazione dei residui di acqua, si utilizzano coadiuvanti che favoriscono l'esterificazione o agenti che favoriscono l'estensione della catena.

La polimerizzazione con apertura dell'anello del lattide prevede un processo a più fasi (figura 9.4). Nella prima fase l'acqua viene rimossa in condizioni moderate (e senza impiego di solventi) per produrre un pre-polimero a basso peso molecolare. Il pre-polimero viene poi depolimerizzato con un catalizzatore per formare una miscela composta dal lattide, un dimero intermedio ciclico; la miscela viene quindi purificata mediante distillazione. Il lattide purificato viene polimerizzato mediante apertura dell'anello senza uso di solventi, ma impiegando un catalizzatore a base di stagno. Il prodotto finale è rappresentato da granuli di polilattide. Al completamento della polimerizzazione, tutti i monomeri residui vengono rimossi

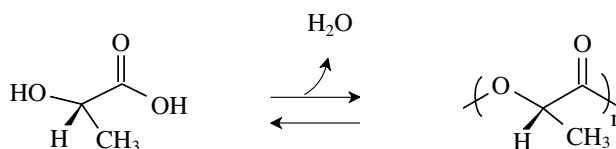


Figura 9.3 Sintesi dei polimeri derivati dall'acido lattico per condensazione diretta.

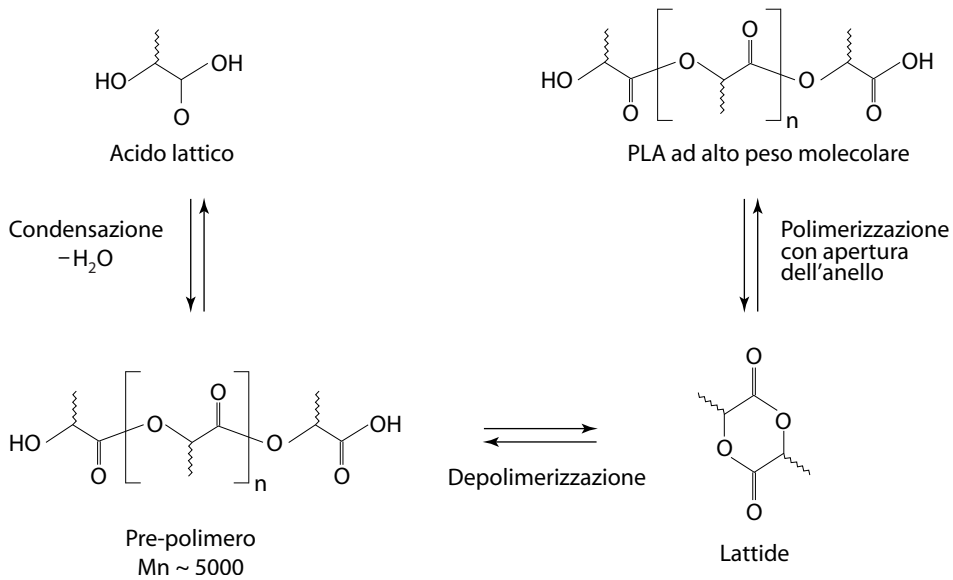


Figura 9.4 Sintesi dei polimeri derivati dall'acido lattico mediante apertura dell'anello.

applicando il vuoto e re-immessi all'inizio del processo. Controllando il grado di purezza del lattide è possibile produrre una vasta gamma di pesi molecolari.

Per essere prodotto su larga scala, l'acido polilattico deve possedere un'adeguata stabilità termica, in modo da mantenere il peso molecolare e le proprietà ed evitare la degradazione, causata soprattutto da fenomeni di idrolisi (a temperature superiori a 200 °C) e di ossidazione. In generale, le proprietà del PLA sono piuttosto interessanti per le applicazioni di packaging: la barriera ai gas è compresa tra quelle del PET e del PS, mentre quella al vapor d'acqua è molto simile a quella della PA6 ed è pertanto ritenuta insufficiente per molte applicazioni. Le caratteristiche di stabilità e degradabilità del PLA sono ben note dalle numerose applicazioni in campo medicale, che hanno preceduto quelle in campo alimentare; in ogni caso questo biopolimero non richiede necessariamente un'azione enzimatica per essere degradato, poiché la sua scissione è un fenomeno di idrolisi chimica che avviene velocemente ad alte temperature e a pH acidi.

La completa degradabilità del PLA non ne preclude comunque l'utilizzo come materiale di packaging e sono già molto numerose le applicazioni in campo alimentare, facilitate dal fatto che il PLA può essere prodotto e trasformato con gli stessi impianti utilizzati per i polimeri di sintesi e a un prezzo competitivo.

9.1.3 Biopolimeri prodotti direttamente da microrganismi

In questa categoria rientrano i poliidrossialcanoati (PHA), composti che vengono sintetizzati da alcuni microrganismi per essere utilizzati come fonte di energia e di carbonio. Alcuni PHA possono essere ottenuti anche per fermentazione; sono totalmente biodegradabili e biocompatibili, ma le loro proprietà dipendono dalla composizione in monomeri, che a sua volta dipende dalla natura della fonte di carbonio utilizzata per la sintesi.

Il processo per la produzione di PHA tramite fermentazione batterica consiste in genere di tre fasi principali: fermentazione, isolamento e purificazione, miscelazione e trasformazione in granuli.

La fermentazione totale richiede di norma 38-48 ore. Per isolare e purificare il PHA, le cellule vengono concentrate, asciugate e sottoposte a estrazione con solvente a caldo. I residui delle cellule vengono rimossi dal solvente, contenente il PHA disciolto, mediante separazione solido-liquido. Il PHA viene quindi fatto precipitare e recuperato attraverso il processo di separazione solido-liquido. Dopo un lavaggio con solvente, per migliorare la qualità, il PHA viene asciugato sotto vuoto a temperature abbastanza elevate. I solventi utilizzati nella fase di isolamento e purificazione vengono distillati e riciclati. A seconda delle applicazioni, il polimero viene infine trasformato in granuli con o senza altri composti polimerici. I costi di produzione sono ancora elevati e ciò ostacola una più ampia diffusione. Tra i PHA, il poliidrossibutirrato (PHB) è il più comune (figura 9.5).

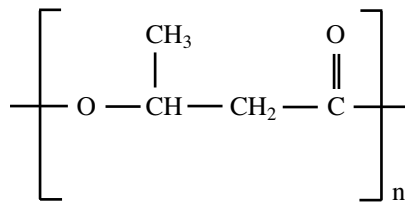


Figura 9.5 Struttura del poliidrossibutirrato (PHB).

I microrganismi coinvolti nella produzione di PHB sono diversi e appartengono ai generi *Alcaligenes*, *Azobacter*, *Bacillus* e *Pseudomonas*. *Alcaligenes eutrophus* (ora *Ralstonia metallidurans*) è il più largamente utilizzato per la sua capacità di accumulare elevate quantità di poliestere (fino all'80% del peso secco). Sebbene i materiali per il packaging a base di PHB siano di grande interesse per le aziende trasformatrici, a oggi sono disponibili solo poche informazioni circa il loro impiego nel settore alimentare.

Tra i polimeri prodotti direttamente da microrganismi naturali si trova anche una miscela di poliesteri, costituita da poliidrossibutirrato e poliidrossivalerato (PHBV) – perfettamente biodegradabile nel suolo e con buone caratteristiche di barriera all'umidità e ai gas – che alcuni microrganismi, come *Alcaligenes eutrophus*, accumulano come sostanza di riserva nelle loro cellule. Un limite di questa famiglia di poliesteri è la tendenza a divenire fragili con l'invecchiamento, tendenza contrastata con l'inserimento di altri comonomeri o con trattamenti termici.

Un altro biopolimero di natura polisaccaridica è il pullulano, che viene estratto dalle cellule di *Aureobasidium pullulans*, *Tremella mesenterica* e *Cyttaria hariatii* e presenta caratteristiche potenzialmente assai utili. Il pullulano ha natura termoplastica (e per tale ragione può essere trasformato con attrezzature convenzionali), presenta elevata resistenza ai grassi, buona barriera ai gas ed è completamente biodegradabile. Chimicamente si tratta di un polimero di maltotrioso e viene solitamente utilizzato in associazione a sorbitolo e acidi grassi esterificati con saccarosio per realizzare rivestimenti edibili, in particolare di frutti. Per la realizzazione di coating biodegradabili vengono anche utilizzati due glucani (α e β glucano), che si ottengono da un polisaccaride simile al pullulano, estratto dal lichene *Telochistes flavicans*.

9.2 Proprietà dei materiali prodotti a partire da biopolimeri

Affinché i materiali bio-based possano essere utilmente impiegati nel settore del food packaging, devono possedere requisiti funzionali idonei alla protezione richiesta dall'alimento in tutte le sue fasi di vita, nonché costi di produzione contenuti entro range accettabili e competitivi con le materie plastiche di origine sintetica. In questo paragrafo sono descritte le proprietà di barriera ai gas e ai vapori e le proprietà meccaniche dei più comuni biopolimeri, insieme ad alcune tecnologie e soluzioni adottate per migliorarle, rendendole più performanti alle esigenze del prodotto confezionato.

9.2.1 Permeabilità ai gas

Le proprietà di trasporto della maggior parte dei polimeri plastici di natura sintetica sono note da tempo; altrettanto note sono le modalità per misurarle, per cui è facile adattare questi materiali di confezionamento alle esigenze dell'alimento. Meno immediato, invece, è l'utilizzo dei sistemi a basso impatto ambientale, per le scarse prestazioni di barriera e per le maggiori difficoltà che si riscontrano nella determinazione di tali proprietà. Un aspetto importante è che tutte le proprietà di trasporto dei film polimerici di natura idrofilica dipendono dall'attività dell'acqua a monte e a valle del film, come peraltro avviene anche per polimeri sintetici quali PVOH, EVOH e PA. Su queste matrici polimeriche, infatti, non è possibile determinare le proprietà di trasporto ai gas o ai vapori semplicemente valutando il coefficiente di permeabilità del sistema polimero-permeante, poiché le molecole d'acqua aumentano la mobilità macromolecolare della matrice. Questa caratteristica provoca una dipendenza dalla concentrazione di acqua locale sia del coefficiente di solubilità sia di quello di diffusione, e di conseguenza del coefficiente di permeabilità. La determinazione della permeabilità di tali polimeri idrofili richiede, pertanto, uno studio più approfondito, per poter correlare le proprietà di trasporto alle condizioni di umidità in cui viene a trovarsi il film.

La letteratura fornisce alcuni dati relativi alle proprietà di barriera ai gas e ai vapori dei materiali bio-based; tuttavia il confronto tra tali dati non è sempre immediato e spesso neppure possibile, poiché ottenuti da prove condotte in condizioni non comparabili e, soprattutto, su campioni molto diversi tra loro (materiali estrusi, stampati, prodotti a mano eccetera).

9.2.1.1 Permeabilità a O₂ e CO₂

Per quanto riguarda le proprietà di barriera all'ossigeno, i materiali biopolimerici presentano valori diversi ma compresi negli intervalli tipici dei materiali plastici derivati dal petrolio, come si può osservare dalla figura 9.6, nella quale sono riportati i valori di *KP* di diversi materiali. È ovvio che modifiche nelle formulazioni, come pure le tecniche impiegate per la produzione di film e oggetti a partire da biopolimeri, possono indurre modificazioni sostanziali nei valori di permeabilità. Come accade per i polimeri sintetici derivati dal petrolio, numerosi fattori influenzano le proprietà di barriera dei biopolimeri; tali fattori includono la struttura chimica del film, i metodi per la produzione del biopolimero, le condizioni di processo e di lavorazione, il volume libero, la cristallinità, la polarità e la tatticità.

Un approccio convenzionalmente utilizzato per incrementare la barriera ai gas consiste nella laminazione di più materiali (vedi cap. 10): uno dei laminati più diffusi è costituito da uno strato di cartoncino combinato con alluminio e polietilene a bassa densità; in questo modo si ottiene un imballaggio multistrato le cui proprietà finali dipendono dal contributo offerto da ogni singolo strato. Tale approccio potrebbe essere impiegato con successo anche

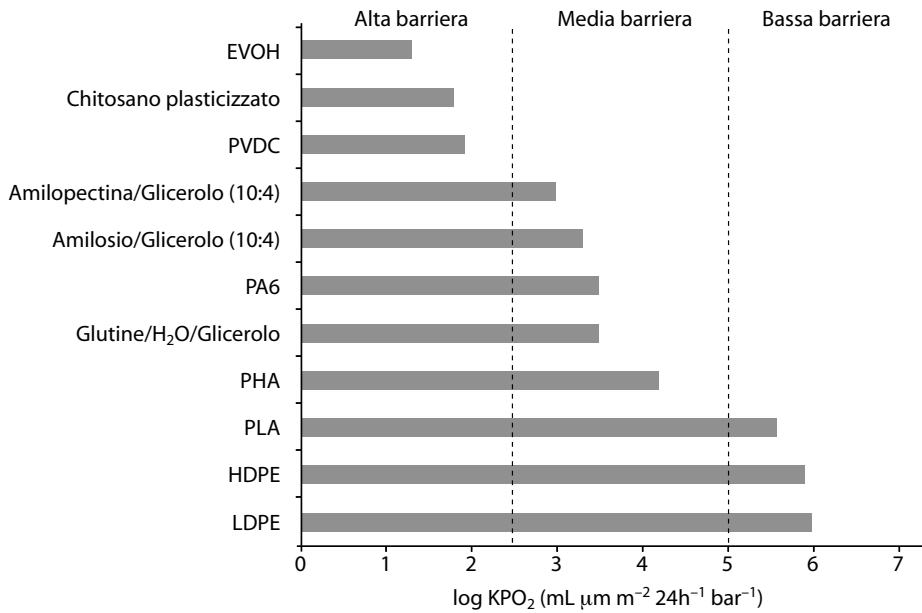


Figura 9.6 Permeabilità all'ossigeno di biopolimeri e di polimeri sintetici (a 23 °C e 50% ΔUR). (Da van Tuil et al., 2000)

nell'ambito dei biopolimeri, per esempio abbinando un film ricavato da proteine o amido con un film di PLA o PHA. Ulteriori sviluppi interessanti per ottenere materiali con le caratteristiche di barriera desiderate potrebbero derivare dai trattamenti superficiali, come la deposizione al plasma (vedi cap. 10) di rivestimenti protettivi, o dall'impiego delle nanotecnologie per inserire nella matrice biopolimerica particelle di dimensioni nanometriche in grado di aumentare la tortuosità del cammino che le molecole di gas devono compiere per attraversare il materiale.

La barriera all'ossigeno offerta da film a base di polisaccaridi idrofilici (per esempio, amido e chitosano) è ritenuta interessante – perché paragonabile a quella offerta da materiali sintetici a media barriera – quando il materiale è mantenuto in condizioni anidre. La presenza di plasticizzanti e un elevato contenuto di umidità, tuttavia, possono causare una diminuzione della cristallinità dei film e un conseguente aumento della permeabilità ai gas. Anche film anidri ottenuti da proteine come il glutine presentano valori di permeabilità all'ossigeno tali da poter essere considerati barriere medio-alte; tuttavia, un aumento dell'umidità relativa fa crescere esponenzialmente la permeabilità di questi film sia all'O₂ sia, in misura maggiore, alla CO₂. La perdita delle proprietà di barriera ad alti valori di umidità relativa è attribuita alla modificazione del network che governa la struttura del glutine, nonché alla maggiore mobilità delle molecole polimeriche. La permeabilità alla CO₂ di film di glutine è generalmente superiore a quella all'O₂; tale comportamento non è da attribuire esclusivamente alla diversa solubilità in acqua di questi gas (la CO₂, infatti, è più solubile in acqua dell'O₂), ma anche alle specifiche interazioni tra la CO₂ e la matrice proteica plasticizzata.

In altre parole, l'umidità relativa del sistema influenza la selettività, ossia il rapporto tra la permeabilità alla CO₂ e quella all'O₂. Questo comportamento si osserva anche per varia-

zioni della temperatura, soprattutto quando l'umidità relativa è elevata. In queste condizioni, infatti, la permeabilità alla CO_2 è maggiormente influenzata dalla temperatura rispetto a quanto avviene per l' O_2 . Ciò può essere spiegato con il fatto che un aumento della permeabilità all' O_2 (in seguito, appunto, a un aumento di temperatura) è controbilanciato da una minore solubilità dello stesso gas, mentre l'incremento nella diffusione di CO_2 è più importante rispetto alla diminuzione della sua solubilità.

È bene ricordare che la selettività dei principali polimeri sintetici si aggira intorno a valori compresi tra 3 e 7 e che tale rapporto si mantiene costante alle diverse condizioni di umidità relativa e di temperatura, divenendo spesso un ostacolo per la conservazione di prodotti vegetali dotati di metabolismo respiratorio, per i quali il materiale ideale dovrebbe avere valori di selettività vicini a 1. La capacità di film a base di glutine (ma anche di PLA e di amido) di modificare le proprietà di trasporto dei gas in funzione dell'umidità relativa e della temperatura (coprendo intervalli di selettività tra 1 e 7 e, in alcuni casi, tra 1 e 12) potrebbe dunque essere utilmente sfruttata per il confezionamento di alimenti vegetali in atmosfera protettiva.

9.2.1.2 Permeabilità al vapore acqueo

La maggior parte dei materiali bio-based ha un'elevata sensibilità all'acqua, sia liquida sia allo stato di vapore, e ciò rappresenta uno dei principali ostacoli alla loro applicabilità nel settore del food packaging. Dalla figura 9.7 risulta però evidente che è possibile produrre biopolimeri con velocità di trasmissione al vapore acqueo (WVTR) confrontabili con quelle dei polimeri sintetici, sebbene pochi materiali presentino caratteristiche di barriera elevata.

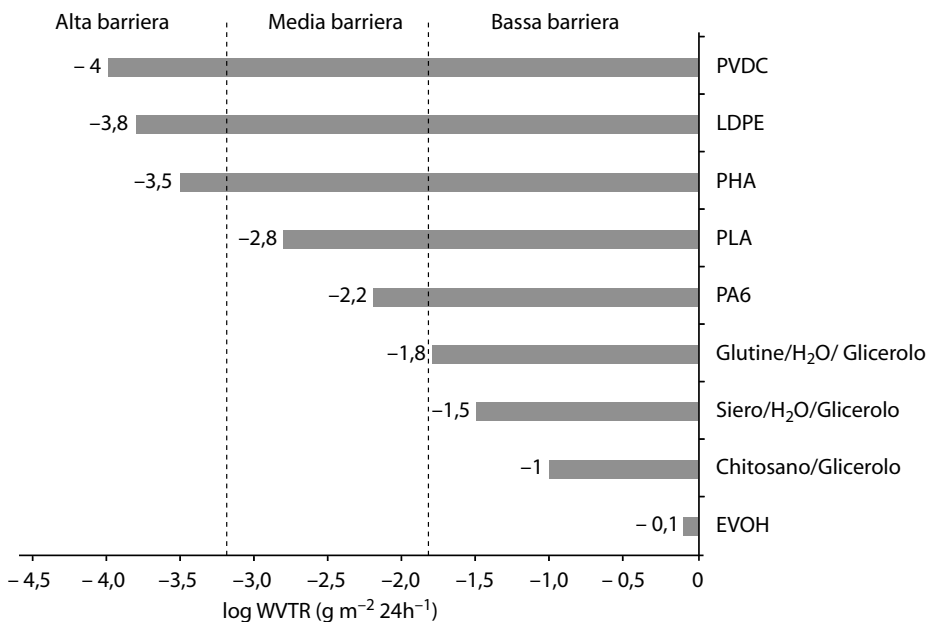


Figura 9.7 Permeabilità al vapore acqueo di biopolimeri e di polimeri sintetici (a 23 °C e 50% ΔUR). (Da van Tuil et al., 2000)

Come si è detto, le molecole d'acqua possono interagire con i gruppi idrossilici delle molecole che costituiscono i biopolimeri, causando la plasticizzazione della struttura e un conseguente aumento di WVTR.

Recentemente, per incrementare le proprietà di barriera all'acqua e/o al vapore acqueo, sono state proposte soluzioni di laminazione o laccatura con materie idrofobiche. È stata infatti dimostrata la possibilità di laminare un film a base di proteine e polisaccaridi con una miscela di componenti idrofobici (lipidi e cere). I materiali così laminati permettono di combinare i vantaggi legati ai diversi componenti: le sostanze lipidiche sono in grado di creare buone barriere all'umidità, mentre gli idrocolloidi – oltre a ridurre il trasferimento dell'ossigeno e dell'anidride carbonica – hanno la capacità di creare un network continuo da cui dipendono anche le proprietà meccaniche del rivestimento.

9.2.1.3 Permeabilità agli aromi

Le proprietà di barriera agli aromi sono importanti specie per i prodotti con particolare tendenza all'assorbimento di sostanze volatili estranee. Allo stesso modo, valori di permeabilità molto elevati possono portare alla perdita di aromi caratteristici del prodotto. A oggi, vi sono scarse informazioni relativamente alla permeabilità agli aromi dei biopolimeri. Alcuni lavori hanno dimostrato che il PLA mostra una buona barriera all'etil acetato e al D-limone; è verosimile, quindi, che abbia in generale buone caratteristiche di barriera agli aromi.

9.2.2 Proprietà termiche e meccaniche

La conoscenza delle proprietà termiche e meccaniche dei biopolimeri è fondamentale per ottimizzare le tecniche di trasformazione in materiali e oggetti destinati al food packaging.

La tabella 9.1 riporta i valori delle principali proprietà termiche e meccaniche di alcuni biopolimeri. Tra questi, il PHB possiede buone proprietà termiche (punto di fusione 180 °C) e può quindi essere processato come i classici materiali termoplastici. Il PHB può inoltre essere impiegato per applicazioni a temperature sia basse sia elevate, dal momento che i manufatti mantengono la loro forma in un intervallo compreso tra -30 e +120 °C; pertanto i manufatti in PHB possono essere sterilizzati in autoclave. Tuttavia questo biopolimero è piuttosto rigido e fragile e questo ne limita le applicazioni.

Le caratteristiche meccaniche dei biopolimeri a base di amido sono, in generale, inferiori rispetto a quelle dei polimeri da fonte petrolchimica. Questi prodotti costituiscono una gamma assai varia, da materiali flessibili e tenaci a materiali rigidi, e non presentano signi-

Tabella 9.1 Proprietà termiche e meccaniche di alcuni biopolimeri*

Materiale	T di transizione vetrosa (°C)	T di fusione (°C)	Modulo di Young (GPa)	Sforzo tensile (MPa)	Allungamento alla rottura (%)
Amido	200	110-115	0,1-0,4	24-30	200-1.000
PLA	40-70	130-180	3,5	48-53	30-240
PHA	-40	70-170	0,7-1,8	18-24	3-25
PHB	0-4	140-180	3,5	25-45	5-8
PHBV	0-30	100-190	0,6-1,0	25-30	7-15

* Da Chiellini, 2009

ficativi segni di invecchiamento dopo un anno di stoccaggio. I polimeri da amido sono abbastanza facili da processare, ma sono sensibili alla degradazione.

Il PLA ha una temperatura di transizione vetrosa relativamente bassa (circa 60 °C), oltre la quale, in condizioni di umidità elevata, degrada rapidamente. A causa della bassa temperatura di rammollimento (intorno a 55 °C), il PLA, a differenza del PET, non è adatto a contenere alimenti liquidi o solidi caldi; la bassa temperatura di rammollimento crea, inoltre, problemi per l'immagazzinamento dei prodotti. La resistenza termica del PLA può essere migliorata accelerando la velocità di cristallizzazione con nucleanti eterogenei o attraverso l'uso di D-lattide, che funziona come germe di cristallizzazione, oppure mediante aggiunta di fibre naturali. Il PLA ha buone proprietà meccaniche, confrontabili con quelle dei materiali termoplastici standard; presenta, infatti, caratteristiche di durezza, rigidità e resistenza all'urto simili a quelli del PET e può pertanto essere impiegato per la produzione di contenitori per bevande. Per la buona resistenza alla torsione, il film orientato in PLA può essere piegato o ripiegato; tali proprietà appartengono generalmente a materiali cellulosici come la carta o il cellophane, mentre non sono tipiche dei film in materiale plastico.

Per la flessibilità e la modulabilità delle loro proprietà termiche e meccaniche, i biopolimeri sono dunque interessanti per le applicazioni nel settore del food packaging. La possibilità di impiegarli in larga scala dipenderà, oltre che da una evoluzione legata al reperimento di materie prime, anche da uno sviluppo formulativo che dovrebbe consentire di ottenere, da un lato, additivi da fonti naturali che potranno essere incorporati direttamente nei biopolimeri e, dall'altro, biomonomeri per la produzione di polimeri utilizzando impianti di trasformazione tradizionali. Solo così sarà possibile produrre biomateriali che siano una valida alternativa ai materiali sintetici

9.2.3 Biodegradabilità e compostabilità

Uno dei prerequisiti dei biopolimeri fa riferimento ai concetti di biodegradabilità e di compostabilità. Le definizioni di tali termini sono già state riportate, ma è utile ricordare che, per essere compostabile, un materiale deve soddisfare i seguenti requisiti:

- deve essere biodegradabile, ovvero convertibile metabolicamente in anidride carbonica;
- deve essere disintegrabile, ovvero frammentabile e non più visibile nel compost finale;
- non deve avere effetti negativi sul processo di compostaggio;
- non deve avere effetti negativi sul compost finale (per esempio, riducendone il valore agronomico o causando effetti tossici sul processo di crescita delle piante).

Secondo la norma europea EN 13432, un materiale è considerato “compostabile”, e pertanto riciclabile attraverso il compostaggio dei rifiuti organici, soltanto se soddisfa i requisiti di biodegradabilità (conversione in acqua, CO₂ e biomassa mediante l'azione di microrganismi), per cui si raggiunge il 90% di biodegradazione in un tempo massimo di sei mesi, e di disintegrabilità, per cui si ottiene una frammentazione e una riduzione delle dimensioni dei residui del materiale tale da determinare la perdita di visibilità nel compost finale. Questi requisiti devono essere soddisfatti, poiché un materiale biodegradabile non è necessariamente compostabile se non si disintegra durante le fasi di compostaggio, così come un materiale che si disintegra in parti microscopiche ma non biodegradabili non può essere definito compostabile.

Il tempo di compostaggio dei diversi materiali rinnovabili e non (tabella 9.2) rappresenta il lasso di tempo richiesto per raggiungere un livello accettabile di disgregazione del ma-

Tabella 9.2 Tempi di compostaggio per alcuni materiali

Materiale	Mesi*
Amido	<1
PHB	1
Proteine	1,5
PLA	0,5-1,5
PHA	1,3
Cellulosa	1,5-3,5
PA	3-6
Carta	3,5-6,0
Legno	4-6

*Si intende un livello tecnologico medio e un processo aerobio

teriale originale, che non deve più essere riconoscibile nel compost finale. Questo tempo non riflette quello necessario per una biodegradazione completa, in quanto il processo può essere completato anche durante l'utilizzo del compost. Il tempo di compostaggio è enormemente influenzato dal livello di tecnologia applicato, così come dalle dimensioni delle particelle del materiale di partenza. Il compostaggio di un materiale dipende molto dalle sue proprietà. Per esempio, il primo passaggio del compostaggio consiste quasi sempre in una idrolisi; la resa di tale fase dipende ovviamente dall'idrofilicità e dalla permeabilità al vapore acqueo del materiale.

Per alcuni imballaggi prodotti da biopolimeri la differenziazione dai rifiuti costituiti da polimeri derivati dal petrolio è un problema preliminare, per certi aspetti, a quello della compostabilità. I volumi attuali di rifiuti da imballaggio, infatti, escludono la possibilità di raccogliere separatamente i materiali e gli oggetti biopolimerici, soprattutto quelli difficilmente riconoscibili e distinguibili dalle plastiche sintetiche. In questo caso, imballaggi come bottiglie e vaschette a base di biopolimeri finirebbero nel sistema di raccolta della plastica e, per poterli avviare a impianti di compostaggio, andrebbero separati con tecniche in grado di distinguere la natura chimica (per esempio, sistemi a infrarossi).

9.3 Processi di produzione di materiali e imballaggi biopolimerici

Le numerose esperienze condotte nel settore degli imballaggi biopolimerici destinati ai prodotti alimentari hanno permesso di definire i requisiti minimi che tali materiali devono possedere. In particolare, i materiali di origine naturale devono:

- essere profondamente e attentamente modificati e formulati per garantire gli stessi standard di sicurezza e di funzionalità dei materiali sintetici oggi disponibili;
- essere realizzabili con le tecnologie in uso già consolidate e impiegabili sugli attuali sistemi di confezionamento;
- non essere eccessivamente più onerosi dei materiali sintetici.

L'aspetto che limita in misura maggiore la diffusione di molti imballaggi biopolimerici è la tecnologia di produzione, che richiede un'ampia conoscenza delle proprietà del materiale di partenza, del prodotto finito e del processo di trasformazione. Infatti, se le proprietà del

polimero nativo non sono identiche a quelle che si vorrebbero per il prodotto finito o se, per esempio, il biopolimero non è termoplastico, è necessario sottoporre la materia prima a una serie di trasformazioni per consentirne la processabilità su impianti possibilmente simili a quelli utilizzati per i materiali sintetici. Tali trasformazioni possono però rendere più difficile e oneroso il processo di produzione di materiali e imballaggi di natura biopolimerica. Inoltre, alcune specifiche proprietà (alta barriera ai gas o elevata resistenza all'acqua) possono non essere presenti nei biopolimeri di partenza e, spesso, sono assenti anche nei biopolimeri sottoposti a particolari trasformazioni. In questo caso, l'unico modo per giungere alle prestazioni desiderate è ricorrere alle tecnologie di laminazione o di coestruzione.

Per ovviare a tali inconvenienti è indispensabile investire nella ricerca e nello sviluppo, da un lato, di biomonomeri per la produzione di biopolimeri secondo tecnologie tradizionali (e quindi meno costose) e, dall'altro di additivi e agenti rinforzanti da fonte naturale che possono essere incorporati nei biopolimeri stessi per migliorarne le prestazioni.

9.3.1 Film ottenuti per estrusione e per colata da soluzione

Le tecniche utilizzate per la produzione dei film biopolimerici sono essenzialmente due: l'estrusione, che sfrutta le proprietà termoplastiche dei materiali biopolimerici quando vengono portati a temperature superiori alla loro temperatura di transizione vetrosa (T_g), e la colata da soluzione, che prevede la preparazione di una soluzione o dispersione filmogena e la strutturazione del film per successiva evaporazione del solvente. La seconda tecnica è preferita quando l'obiettivo è la ricopertura di un oggetto per colatura, immersione o nebulizzazione.

La conoscenza del comportamento reologico delle soluzioni o dispersioni filmogene è indispensabile per la progettazione e l'ottimizzazione del più idoneo sistema di ricopertura, nel caso di coating, oppure di estrusione-iniezione, nel caso di stampaggio.

La tecnologia di estrusione a testa circolare (film a bolla) è largamente utilizzata per produrre film da fonte petrolchimica ed è stata tra le prime applicate a poliesteri biodegradabili. Tra i materiali da fonti rinnovabili, il PLA si è prestato a tale tecnologia di trasformazione con risultati positivi; i film ottenuti presentano, infatti, elevate caratteristiche di trasparenza, proprietà meccaniche simili a quelle dei film di cellophane e discreta affinità per la stampa. Con tale tecnica è inoltre possibile realizzare film coestrusi, che consentono di ottenere prestazioni maggiori in termini di barriera all'acqua e all'ossigeno. In commercio esiste un film coestruso a base di amido termoplastico e PLA, poi rivestito con PHB/V, che ha trovato applicazioni nel settore dei formaggi. Il film presenta valori di permeabilità all'ossigeno simili a quelli dell'EVOH e del PA6. La processabilità del PLA mediante estrusore a testa piana prevede l'utilizzo di linee convenzionali; per favorirne la cristallizzazione, sono però consigliate temperature di rulli e calandra intorno a 80 °C.

L'amido può essere estruso in estrusore a testa piana in presenza di plasticizzanti per produrre un materiale termoplastico con processabilità molto superiore a quella dell'amido granulare. Come si è detto, l'aggiunta di plasticizzanti (come glicerolo e urea) permette, infatti, di ridurre i legami idrogeno intermolecolari e di stabilizzare le proprietà del prodotto. Attraverso una miscelazione, che può precedere l'operazione di estrusione, possono essere aggiunti cariche e additivi per ottenere prodotti finiti con le proprietà desiderate. Durante l'estrusione è invece possibile aggiungere all'amido termoplastico altri polimeri che contribuiranno alle prestazioni del manufatto finale. L'amido è molto sensibile alla temperatura (ovviamente in misura diversa a seconda del tipo di amido): nella fase di miscelazione e di estrusione è quindi consigliabile adottare condizioni che riducano questo fenomeno; per esempio, mantenere un basso profilo di temperatura della vite e un numero limitato di giri della stessa.

9.3.2 Contenitori ottenuti per termoformatura e per iniezione

Alcuni biopolimeri si prestano a essere trasformati per termoformatura utilizzando macchine standard in uso per i polimeri termoplastici che prevedono piccole modifiche per alcune applicazioni. Generalmente per estrusione vengono formati i fogli di materiale, che saranno successivamente sottoposti a termoformatura portandoli a temperature appena superiori alla loro T_g o alla loro T_m .

Si prestano a tale lavorazione materiali come PLA, PHBV, amido e alcuni laminati, ottenendo oggetti di diverso tipo per il confezionamento dei prodotti alimentari (quali vaschette e vassoi) e contenitori usa e getta (come bicchieri e stoviglie). Gli stampi per la termoformatura di biopolimeri richiedono l'impiego di agenti distaccanti e di protezione dello stampo stesso. Per la sua facile processabilità, che consente la termoformatura sia in linea continua (in impianti form fill seal, vedi a tale proposito il paragrafo 11.4) sia *off-line*, uno dei maggiori settori applicativi del PLA è rappresentato da confezioni termoformate per prodotti alimentari. Il PLA può inoltre essere termoformato sulle linee esistenti per il PS e per il PET, avendo proprietà simili a questi polimeri termoplastici sintetici. La gestione degli sfridi (ossia degli scarti di lavorazione che potrebbero essere riprocessati) deve essere accuratamente gestita, poiché – essendo il PLA molto igroscopico – si può avere degradazione del materiale in caso di utilizzo di sfridi non adeguatamente essiccati.

Un'interessante applicazione dei biopolimeri (quali amido e PLA) prevede la loro trasformazione in materiali e oggetti per il food packaging attraverso la tecnica di iniezione, per produrre contenitori cavi di diverso volume. Interessanti soluzioni per il PLA arrivano anche dalla tecnica di iniezione, stiro e soffiaggio che, al momento, consente la realizzazione di bottiglie per liquidi freddi non carbonatati. Tale processo può essere effettuato utilizzando i macchinari per la produzione di bottiglie in PET, adottando condizioni termiche e stampi idonei al PLA.

9.3.3 Contenitori ottenuti da schiume

Seppure di enorme interesse commerciale, i contenitori espansi a base di biopolimeri non sono ancora largamente utilizzati nel settore del food packaging.

Biopolimeri a base di amido non modificato si prestano al processo di trasformazione per espansione: sono infatti usati in alternativa al PS espanso per la produzione di contenitori per l'imballaggio di beni durevoli, ma non vi sono ancora consolidate esperienze nell'imballaggio dei prodotti alimentari. Questo tipo di amido viene addizionato con uno o più polimeri termoplastici per conferire alla massa fusa una maggiore forza di fusione. La formulazione comprende anche nucleanti, lubrificanti, plasticizzanti e ritardanti di fiamma. Per produrre la schiuma, tutti i componenti vengono miscelati in un estrusore in presenza di acqua (contenuto d'acqua nei granuli da 5 a 20%). I granuli vengono quindi estrusi con formazione di schiuma.

Interessanti soluzioni per il contenimento dei prodotti alimentari vengono invece dalla produzione di schiume a base di PLA. Il processo produttivo non è di facile realizzazione e consiste di due estrusioni in serie: nel corso della prima viene inserito il gas espandente per disperderlo in modo uniforme nella massa del PLA; nella seconda estrusione la temperatura viene mantenuta più bassa rispetto a quella della prima e, comunque, vicina alla temperatura di fusione. Questo secondo passaggio ha la funzione di garantire l'ottimale uniformità di temperatura che impedirà la formazione di gel. Particolari accorgimenti devono poi essere adottati a livello della testa di estrusione, nella quale è necessario evitare la formazione di

bolle d'aria che comprometterebbero la qualità del materiale espanso. La foglia che si ottiene ha uno spessore medio di 0,5-2,0 mm e una densità di circa 20-40 kg m⁻³; si presta a successive lavorazioni per termoformatura per la produzione di vassoi, vaschette eccetera, destinate al contatto con alimenti.

9.4 Aspetti legislativi per i biopolimeri

I materiali biodegradabili e compostabili devono essere conformi alla Direttiva 94/62/CE sugli imballaggi e i rifiuti di imballaggio. Inoltre, gli imballaggi alimentari realizzati con biopolimeri devono soddisfare i requisiti di sicurezza previsti dalla normativa vigente sui materiali destinati al contatto con alimenti (Regolamento CE 1935/2004, art. 3). È necessario quindi che tutte le sostanze di partenza siano elencate nella lista delle sostanze autorizzate che possono entrare in contatto con gli alimenti. Nella lista sono inclusi numerosi materiali di partenza dei biopolimeri, come glucosio, saccarosio, acido lattico, albumina, cellulosa e amido; altri componenti possono essere elencati nella lista degli additivi autorizzati (per esempio gelatine, destrine, pectine, derivati della cellulosa, caseine, amido e derivati, acido lattico e derivati). Pur essendo un prerequisito per la valutazione dell'idoneità al contatto con gli alimenti dei materiali di imballaggio, i test di migrazione potrebbero dare risultati sovrastimati o difficilmente interpretabili, poiché molti biopolimeri sono idrofilici e interagiscono con i simulanti alimentari in modo differente rispetto ai polimeri sintetici derivati dal petrolio. Per tale ragione, è auspicabile la messa a punto di metodi di analisi specifici per i biopolimeri. Attualmente la determinazione della sicurezza dei biopolimeri si basa sugli stessi principi adottati per i polimeri convenzionali, ma nella valutazione della conformità compositiva occorre tener conto delle peculiari caratteristiche dei biopolimeri. Allo stesso modo, il comportamento, in termini di migrazione, di alcuni additivi potrebbe essere diverso quando si trovano immersi in una "matrice" biopolimerica rispetto a quando si trovano nei materiali convenzionali. In ogni caso, le attuali applicazioni dei biopolimeri in campo alimentare soddisfano la vigente normativa europea.

Gli esercizi di autovalutazione di questo capitolo si trovano a pagina 520

Bibliografia

- Bastioli C (2001) Global Status of the Production of Biobased Packaging Materials. *Starch/Stärke*, 53(8): 351-355.
- Broglio P (2008) *I biopolimeri e le plastiche additivate: biodegradabilità, degradabilità e compostabilità. Concetti di base, confronti e legislazione* (http://www.italcombiodegradabile.com/files/relazione_congresso.pdf).
- Bucci DZ, Tavares LBB (2007) Biodegradation and physical evaluation of PHB packaging. *Polymer Test*, 26: 908-915.
- Casale A (2008) *Bioplastiche: Un tema di attualità ed una nuova opportunità per lo sviluppo del settore* (<http://images.itt.camcom.it/f/Varie/Ca/Casale.pdf>).
- Cava D, Gimenez E, Gavara R, Lagaron JM (2006) Comparative Performance and Barrier Properties of Biodegradable Thermoplastics and Nanobiocomposites versus PET for Food Packaging Applications. *J Plast Film Sheet*, 22: 265-274.
- Chiellini E (ed) (2009) *Environmentally Compatible Food Packaging*. Woodhead Publishing, Cambridge.

- Comstock K, Farrell D, Godwin C, Xi Y (2004) *Food packaging of the future* (<http://depts.washington.edu/poeweb/students/gradprograms/envmgt/2004symposium/GreenPackagingReport.pdf>).
- Davis G, Song, JH (2006) Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. *Ind Crops Prod*, 23: 147-161.
- European Bioplastics Association (<http://www.european-bioplastics.org>).
- Garaffa C (2004) *I polimeri biodegradabili* (<http://www.assoserver.it/master.ambiente/pdf/CGaraffa.pdf>).
- Haugaard VK, Udsen AM, Mortensen G et al. (2001) Potential Food Applications of Biobased Materials. An EU-Concerted Action Project. *Starch/Stärke*, 53: 189-200.
- Huang SJ (2005) Poly(Lactic Acid) and Copolyesters In: Bastioli (ed) *Handbook of biodegradable Polymers*. Rapra Technology, Shawbury.
- Narayan R (2004) *Drivers & rationale for use of biobased materials based on lyfe cycle assessment (LCA)* (<http://www.sperecycling.org/GPEC/GPEC2004/pdf/files/papers/018.pdf>).
- Otles S, Otles S (2004) Focus on principal properties of bio based packaging materials for the food industry. *Acta Sci Pol Technol Aliment*, 3(2): 5-12.
- Otles S, Otles S (2004) Manufacturing of biobased packaging materials for the food industry. *Acta Sci Pol Technol Aliment*, 3(2): 13-17.
- Perdoncin S (2007) *I biopolimeri per il confezionamento alimentare: stato dell'arte e prospettive dell'acido polilattico*. Tesi di Laurea. Università degli Studi di Padova.
- Petersen K, Nielsen PV, Olsen MB (2001) Physical and Mechanical Properties of Biobased Materials – Starch, Polylactate and Polyhydroxybutyrate. *Starch/Stärke*, 53: 356-361.
- Piergiovanni L, Mascheroni E (2007) Impiego delle biotecnologie per la produzione di imballaggi per alimenti. In: Gigliotti C, Verga R (eds) *Biotecnologie alimentari*. Piccin, Padova.
- Vannini C (2008) *PLA nel packaging: quale futuro?* (http://www.istitutoimballaggio.it/forum_istimba08/upload/Documenti/MATERIALI_BIODEGRADABILI_E_COMPOSTABILI/Atti%20PLA_%2024%2010%202008.pdf)
- Weber CJ, Haugaard V, Festersen R, Bertelsen G (2002) Production and applications of biobased packaging materials for the food industry. *Food Addit Cont*, 19: 172-177.
- Weber CJ (2000) *Biobased Packaging Materials for the Food Industry. Status and Persepctives – A European Concerted Action* (http://crl-fcm.jrc.it/files/biopack_report.pdf).

Capitolo 10

Materiali e imballaggi flessibili compositi

Sempre più frequentemente materiali diversi sono utilizzati insieme per produrre imballaggi per alimenti: fogli di carta sono accoppiati con film plastici, strati di cartoncino vengono rivestiti di plastica e/o uniti a fogli sottili di alluminio e, come si è già visto a proposito della coestrusione e della coiniezione (parr. 8.6.2 e 8.6.3), plastiche diverse possono essere combinate per formare materiali plastici compositi. Sebbene le operazioni di raccolta differenziata e di riciclo dei rifiuti siano rese più problematiche dalla presenza di queste strutture complesse, la combinazione di materiali differenti in un unico imballaggio risponde a comprensibili esigenze di ottimizzazione delle prestazioni del packaging, con il minimo impiego di risorse economiche e materiali.

Questo fenomeno, che con modalità diverse riguarda anche il vetro e i metalli, è particolarmente evidente per il cosiddetto imballaggio flessibile; un comparto del packaging di importanza crescente e al quale, pertanto, in questo capitolo viene riservato un particolare approfondimento. L'eterogeneità dei materiali – che non è sempre evidente, poiché spesso le proporzioni tra i diversi elementi componenti sono estremamente differenti – determina, senza eccezioni, conseguenze rilevanti sulle proprietà finali dell'imballaggio più utili per la migliore preservazione della qualità degli alimenti.

In definitiva sembra più che opportuno riservare una speciale attenzione a questi materiali complessi per descrivere in dettaglio alcuni imballaggi alimentari assai comuni, per accennare a particolari tecnologie di produzione e per esaminare alcuni peculiari fenomeni legati alle caratteristiche dei materiali compositi.

10.1 Tecnologie di produzione di materiali complessi e multistrato

Per ragioni di completezza e di unicità della trattazione, nei precedenti capitoli si è già accennato ai materiali complessi e multistrato e alle tecnologie per realizzarli. Oltre alla coestrusione e alla coiniezione di materie plastiche affini, sono già stati introdotti i cartoncini multigetto, è stata descritta la laccatura dei corpi scatola di alluminio e degli acciai rivestiti e sono stati presentati i vetri leggeri rafforzati mediante trattamenti a caldo e a freddo. Nelle prossime pagine sono presentate le tecnologie esclusive dell'imballaggio flessibile, largamente impiegate nel settore del food packaging e nettamente più versatili di quelle già espresse, in quanto applicabili a un grande numero di materiali differenti.

10.1.1 Modificazione superficiale delle pellicole

Le prestazioni delle pellicole prodotte con le tecniche descritte in precedenza raramente soddisfano pienamente tutti i requisiti richiesti a un materiale di confezionamento; per tale ragione i film prodotti vengono quasi sempre sottoposti ad altre operazioni, spesso in impianti e in luoghi diversi, che consentono di migliorarne l'estetica e la funzionalità, attraverso modifiche solo superficiali. Per esempio, una proprietà sempre piuttosto importante dei materiali flessibili è rappresentata dalle caratteristiche di adesività verso gli inchiostri da stampa, i rivestimenti e gli adesivi utilizzati nelle operazioni di accoppiamento (che verranno descritte in seguito); per incrementare l'attitudine all'adesione dei film plastici, specie di quelli poliolefinici, verso specifiche sostanze, sono conosciute diverse tecniche di modificazione della superficie; le più diffuse sono descritte di seguito (vedi anche par. 3.1.4).

Trattamento corona. Un'elevata differenza di potenziale (3000-9000 V) viene mantenuta tra un elettrodo, lungo quanto la fascia del film, e il cilindro isolato sul quale la pellicola viene fatta scorrere (figura 10.1). L'aria (o più raramente speciali atmosfere) si ionizza per effetto delle scariche elettriche; l'ozono prodotto si decompone rapidamente in ossigeno atomico, che ossida superficialmente il film e lo degrada parzialmente, determinando una superficie più facilmente stampabile e compatibile con gli adesivi.

Trattamento a fiamma. Lo stesso effetto di modificazione superficiale delle materie plastiche, descritto per il trattamento corona, è raggiunto esponendo la superficie a una fiamma posta in prossimità della pellicola che scorre in continuo su un cilindro.

Trattamento al plasma. Non aria ma gas selezionati vengono ionizzati con onde elettromagnetiche a dare lo stato di plasma: il contatto con il film induce modificazioni superficiali più controllate, che determinano una migliore barriera ai gas e la formazione di gruppi funzionali attivi ai quali potrebbero essere legate sostanze utili all'alimento o alla sua conservazione; il processo è utilizzato anche per l'effetto di microerosione e di pulizia che esercita sulle superfici, migliorando l'adesione in successive operazioni di rivestimento.

Trattamento con elettroni accelerati. Lo sviluppo recente di alcune tecniche, messe a punto per altre applicazioni, consente oggi di trattare le superfici di pellicole plastiche con l'energia di elettroni accelerati, generati in appositi impianti che possono essere parte integrante di impianti di stampa o di accoppiamento.

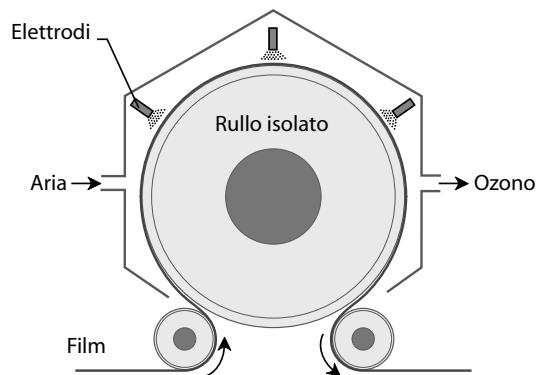


Figura 10.1 Rappresentazione schematica del trattamento corona per pellicole plastiche.

Trattamento chimico (priming). In questo caso viene applicato, disciolto in acqua o altro solvente, un sottilissimo strato di rivestimento polimerico con caratteristiche polari (a base di poliuretani, poliesteri e altri), che migliora l'adesione. Questo trattamento è di norma condotto immediatamente prima di un'operazione di laminazione ad altri materiali; di fatto, corrisponde a un'operazione di rivestimento (coating), dalla quale viene distinta per lo spessore molto ridotto e, soprattutto, per la funzione cui è destinato.

Hetching. Una leggera e controllata erosione chimica può essere condotta per modificare, incrementandola significativamente, l'energia superficiale delle pellicole plastiche e più in generale di numerosi altri substrati.

10.1.2 Rivestimento (coating)

Il coating, rivestimento o laccatura, è il processo attraverso il quale uno strato sottile di materiale fluido o fuso viene applicato sulla superficie di un substrato, che nella maggior parte dei casi è un film plastico, ma può essere anche un foglio di carta, una scatola metallica o un vetro. In termini generali, il processo è già stato proposto nel paragrafo 3.1.4. Il fine è quasi esclusivamente di tipo funzionale, poiché con l'applicazione di lacche si intendono migliorare varie prestazioni dei materiali, come le proprietà di superficie e meccaniche, la barriera agli aeroformi e la stampabilità (tabella 10.1). Affinché il processo raggiunga l'obiettivo, è indispensabile che siano soddisfatte alcune condizioni essenziali:

- deve essere possibile spalmare la lacca ad alta velocità su impianti automatizzati, senza produzione di schiuma;
- devono instaurarsi elevate forze di adesione tra il substrato e il rivestimento al termine del processo di evaporazione del solvente o di solidificazione del fuso;
- devono essere garantite prestazioni elevate a bassi spessori.

In generale gli spessori di una lacca su un supporto di packaging variano tra 0,5 e 15 μm . Gli spessori più sottili sono ottenuti mediante la deposizione di lacche disciolte in acqua o in solventi organici, spessori maggiori corrispondono in genere alla deposizione di polimeri allo stato fuso (*hot melt*) nel processo noto come *extrusion coating*. Nei primi due casi, le operazioni necessarie sono il trasferimento sulla superficie e l'evaporazione della fase solvente; gli

Tabella 10.1 Alcuni tipici rivestimenti di materiali flessibili per il confezionamento

Rivestimento	Funzione	Metodo di applicazione
Copolimeri EVA	Saldabilità	Estrusione, solvente
PVDC	Barriera ai gas	Solvente, dispersione acquosa
Ionomeri	Saldabilità, resistenza ai grassi	Estrusione, solvente
Cere paraffiniche	Saldabilità, barriera	Solvente, fusione
Nitrato di cellulosa	Saldabilità, macchinabilità	Solvente, dispersione o soluzione acquosa
Alchil ammidi	Resistenza termica, gloss	Solvente
Siliconi	Scivolosità, resistenza termica	Solvente
Poliuretani	Resistenza termica, gloss	Solvente
LDPE	Saldabilità	Estrusione
PP	Saldabilità ad alta temperatura	Estrusione
Biopolimeri	Saldabilità, barriera	Soluzione acquosa

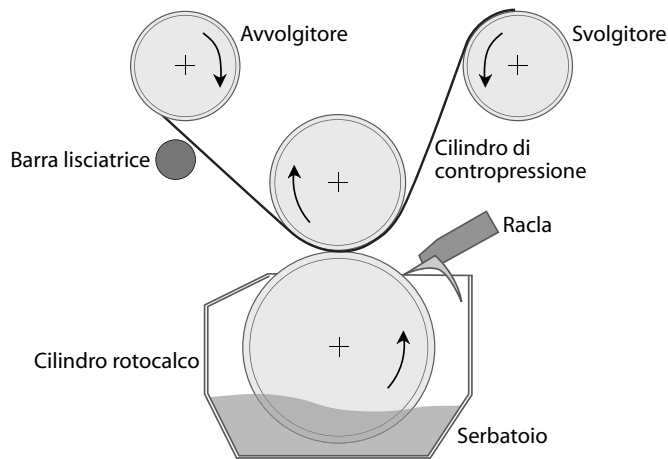


Figura 10.2 Rappresentazione schematica di un sistema di laccatura.

aspetti critici sono rappresentati dalla bagnabilità della superficie, dalla continuità del rivestimento e dalla resistenza dello strato applicato. Nell'*extrusion coating* si depositano spessori più consistenti attraverso una tecnica molto simile alla produzione di cast film: il polimero viene applicato da una trafilata piana sulla superficie del materiale da rivestire (carta, alluminio, film plastico) immediatamente prima di una coppia di cilindri raffreddati che solidificano la resina e favoriscono l'adesione con il substrato. Per essere adatto a tale tecnica il polimero di rivestimento deve avere basso peso molecolare, alta fluidità e capacità di adesione sul substrato. Le lacche sono applicate su macchine automatiche molto simili a quelle di stampa in continuo di tipo rotocalco (vedi anche par. 14.1.1); i componenti indispensabili di tali macchine sono: un trattatore della superficie (par. 10.1.1), una stazione di laccatura, un sistema di evaporazione del solvente e di essiccazione della lacca, sistemi di avvolgimento del film laccato con relativi accessori (taglierine, misuratori di spessore, sistemi di guida e di controllo ecc.). La deposizione della lacca è l'operazione fondamentale e può essere realizzata con tecniche diverse; la più comune è riconducibile a un sistema di spalmatura tipo rotocalco, regolato da un sistema di racle che modula lo spessore e l'uniformità del rivestimento (figura 10.2).

10.1.3 Metallizzazione in alto vuoto

Questa tecnica consente di rivestire un materiale piano con un sottile strato metallico (per lo più alluminio), per aumentarne la barriera agli aeriformi e renderlo opaco alla luce; di fatto è anche utilizzata per scopi estetici, per conferire alla superficie una finitura metallica che può esaltare la stampa e la decorazione. Benché conosciuta da molto tempo, solo negli ultimi anni la metallizzazione sotto vuoto è stata migliorata al punto da renderla interessante anche sotto il profilo funzionale e non solo estetico. Si tratta generalmente di un processo discontinuo, nel quale il materiale da rivestire viene fatto scorrere, all'interno di una camera mantenuta a bassissimi valori di pressione, sopra un crogiolo contenente il metallo fuso; in queste condizioni l'alluminio evapora e ricondensa sulla superficie della pellicola. Le temperature del metallo e del cilindro raffreddato sul quale scorre il film, la velocità di scorrimento e il grado di vuoto della camera (10^{-2} - 10^{-4} mmHg) sono i parametri critici da tenere

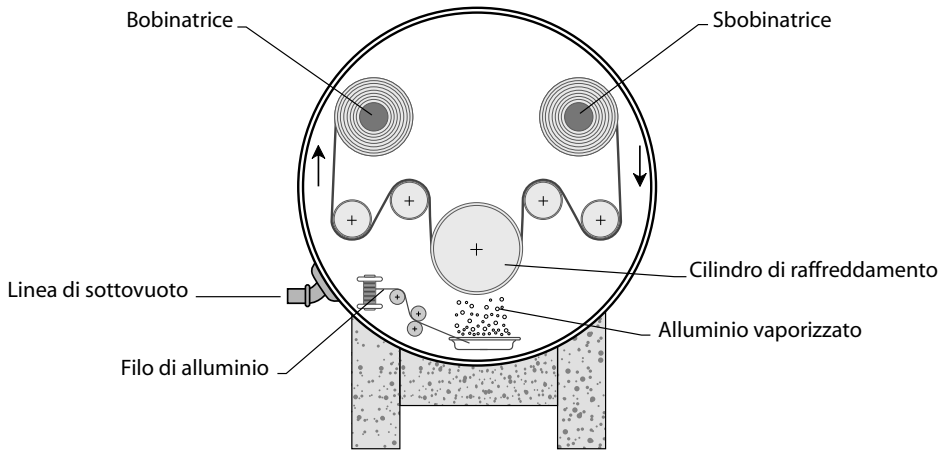


Figura 10.3 Rappresentazione schematica della metallizzazione in alto vuoto.

Tabella 10.2 Effetto della metallizzazione sulla permeabilità di un film di PET

Spessore del metallo (nm)	PO_2^* ($cm^3\ 24h^{-1}\ bar^{-1}\ m^{-2}$)	WVTR** ($g\ 24h^{-1}\ m^{-2}$)
0	45	20
12	1,55	1,08
29	0,77	0,26
36	0,62	0,20
39	0,26	0,15

* 25 μm , 23 °C 0% ΔUR

** 25 μm , 38 °C 90% ΔUR

sotto stretto controllo per determinare lo spessore del metallo, garantire la continuità e l'uniformità dello strato ed evitare la sublimazione del metallo, che porterebbe a una superficie irregolare del rivestimento (figura 10.3). Anche per questo processo è quasi sempre indispensabile operare dopo un trattamento di modificazione della superficie che aumenti l'energia superficiale e incrementi l'adesione del metallo. Gli spessori tipici del rivestimento metallico variano tra 10 e 40 nm, ma già a questi valori l'effetto barriera è molto significativo, come risulta dalla tabella 10.2. Spessori così bassi non possono essere misurati agevolmente; pertanto, si ricava una stima della densità del metallo da misure di assorbimento della luce visibile (densità ottica a 550 nm) o di resistenza elettrica (tabella 10.3).

Per i bassi valori di permeabilità che garantisce, la metallizzazione in alto vuoto è in molte circostanze una valida alternativa alla produzione di materiali multistrato che prevedono fogli sottili di alluminio, il cui spessore non scende sotto i 6 μm e generalmente corrisponde a valori compresi tra 10 e 25 μm . I film metallizzati, inoltre, sono meno sensibili degli accoppiati alle sollecitazioni meccaniche, in quanto conservano la flessibilità del supporto plastico e si danneggiano meno facilmente. Teoricamente, se la superficie è pulita e priva di discontinuità, tutti i materiali possono essere metallizzati con questa tecnica, ma i migliori risultati si ottengono con pellicole di PET, PA e OPP.

Tabella 10.3 Relazione tra spessore, densità ottica e resistenza elettrica per un film metallizzato

<i>Spessore del metallo (nm)</i>	<i>Densità ottica a 550 nm</i>	<i>Resistenza elettrica ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)</i>
5	1,1	6,7
10	1,7	2,9
15	2,4	1,8
25	3,0	1,1
36	3,5	0,8

10.1.4 Laminazione/accoppiamento

I termini *laminato*, *accoppiato* e *poliaccoppiato* sono sinonimi riferiti a strutture sottili multistrato ottenute combinando per adesione materiali piani preesistenti di carta, di plastica o di alluminio. Le tecniche di laminazione sono molto versatili, permettendo di combinare insieme i materiali più diversi e di controllare molto accuratamente gli spessori di ogni singolo strato, ma richiedono spesso impianti piuttosto ingombranti e a volte danno luogo a problemi legati alla ritenzione di residui dell'operazione di adesione, che possono trasferirsi nell'alimento a contatto e generare contaminazioni indesiderate.

L'operazione fondamentale in qualsiasi tecnica di laminazione è rappresentata dall'adesione degli strati; questa può essere realizzata attraverso varie tecniche – impiegando adesivi di varia natura che vengono depositi sui singoli materiali con modalità differenti – analoghe a quelle usate nelle operazioni di rivestimento (vedi par.10.1.2). Gli adesivi utilizzati finora sono tutti di natura sintetica e possono essere polimeri termoplastici o termoindurenti; nel primo caso si impiegano spesso copolimeri di vinil acetato e cloruro di vinile; le resine termoindurenti (a base di poliesteri o poliuretani) danno origine a legami crociati molto forti e stabili tra le macromolecole. Gli adesivi a base acrilica o di PVDC offrono minori forze di adesione, ma un importante contributo alla barriera ai gas.

Un altro importante criterio distintivo degli adesivi utilizzati in laminazione è relativo alla forma nella quale vengono impiegati: disciolti in appropriato solvente o capaci di solidificare per reazione di polimerizzazione (adesivi a due componenti, *solvent-less*). Questi ultimi non creano i problemi di compatibilità sensoriale che possono derivare da residui di solvente, ma necessitano di un rigoroso controllo dell'impianto e dei prodotti per garantire il tempo necessario alle reazioni di reticolazione, onde evitare il residuo di componenti migrabili dell'adesivo. La temperatura e l'irraggiamento UV possono accelerare questi fondamentali fenomeni di reticolazione. Applicati mediante *extrusion coating*, anche resine termoplastiche, come LDPE, e copolimeri etilenici diversi trovano impiego come adesivi solvent-less (termolaminazione nella figura 10.4).

Gli adesivi in soluzione o in dispersione possono essere utilizzati con tecniche a secco o a umido. Nel primo caso (accoppiamento a secco, figura 10.4), dopo aver spalmato l'adesivo, si procede all'evaporazione del solvente mediante passaggio in forno e poi si comprime uno strato contro l'altro per realizzare la laminazione. Questa tecnica di laminazione a secco è, di fatto, obbligatoria quando si accoppiano materiali non porosi. Nella laminazione a umido, invece, dopo il rivestimento con l'adesivo si uniscono gli strati comprimendoli e l'accoppiato entra nel forno, dove avviene l'eliminazione del solvente attraverso lo strato poroso o molto permeabile (in genere carta) (accoppiamento a umido, figura 10.4).

Nella tabella 10.4 sono elencate, a titolo d'esempio, alcune strutture multistrato, realizzate per laminazione, impiegate nel confezionamento alimentare.

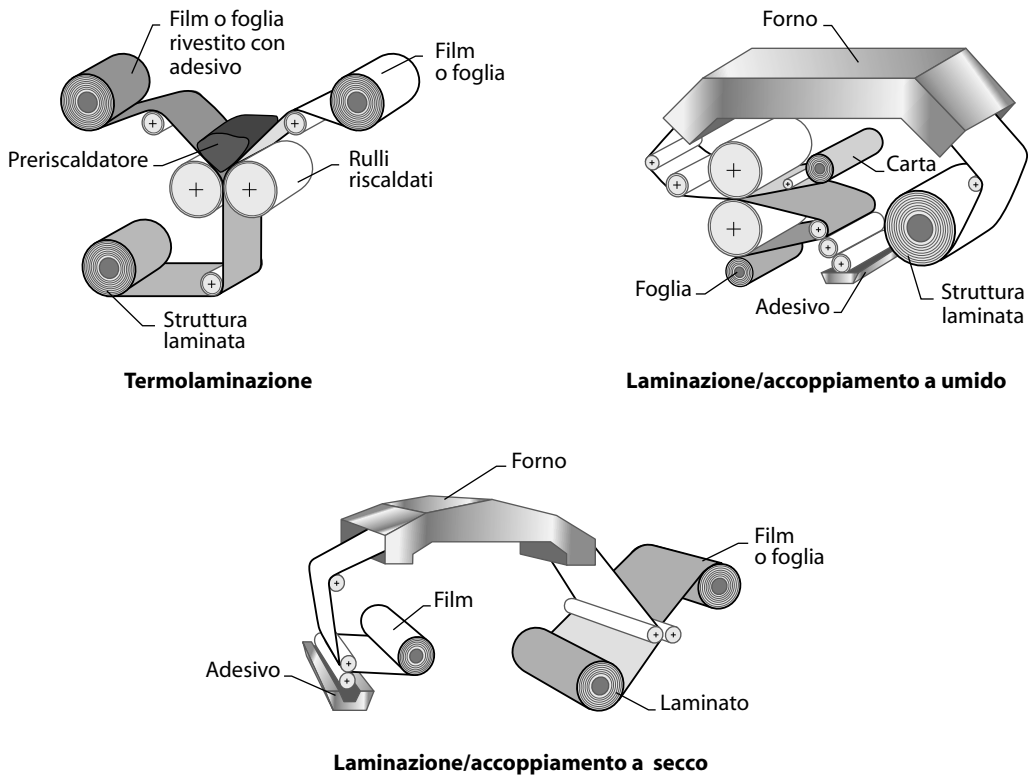


Figura 10.4 Rappresentazione schematica delle diverse tecniche di laminazione.

Tabella 10.4 Alcune tipiche strutture multistrato realizzate per laminazione

Struttura	Impiego
OPP/adesivo/EVA	Vari deperibili
OPP/PP coestruso	Prodotti secchi
OPP/adesivo/OPP/PVDC	Snacks
Cellophane/adesivo/LDPE	Caramelle, snacks
PA metallizzato/ LDPE/EVA	Caffè
PA/adesivo/EVA	Carne
OPP/PVDC/Ionomeri	Biscotti
LDPE/Carta/Alluminio/LDPE	Liquidi condizionati in asettico
PET/adesivo/PP	Alimenti sterilizzati
OPP saranizzato/LDPE	Vari deperibili
OPA/LDPE/Ionomeri	Vari deperibili
PET/adesivo/LDPE/Alluminio	Vari deperibili
Carta/LDPE	Prodotti secchi
PP/LDPE/Alluminio/LDPE	Snacks

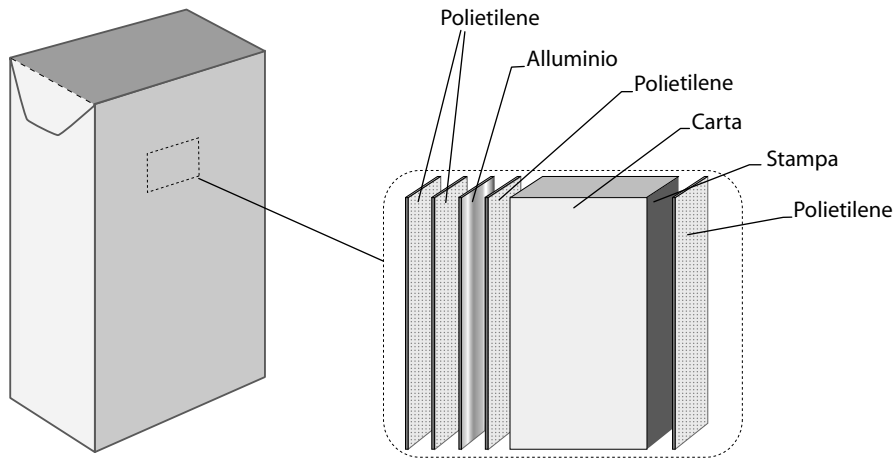


Figura 10.5 Struttura multistrato di contenitori per liquidi.

10.2 Contenitori poliaccoppiati per liquidi

Sono così definiti gli imballaggi destinati prevalentemente al condizionamento dei liquidi alimentari, in formati che variano da 150 mL fino a 2 L. Realizzati in diverse forme e tipologie, possono essere prodotti con due tipi di accoppiati diversi a seconda del tempo di vita commerciale previsto. Rappresentano un significativo esempio di imballaggi realizzati con le tecniche di produzione descritte nei capitoli precedenti. Nella forma più semplice, per brevi shelf life, il materiale è un triplo accoppiato costituito da LDPE/carta/LDPE; per prodotti a lunga conservazione si impiega invece un materiale più complesso, interponendo un foglio sottile di alluminio (oggi anche di soli 6 μm) tra due strati interni di polietilene e la carta (figura 10.5). A seconda dei casi, il polietilene può essere accoppiato in forma di film o per extrusion coating. Per migliorare l'adesione dell'alluminio, alcune strutture prevedono strati di ionomeri sulle due facce del metallo. Con questi materiali si producono contenitori dalle forme differenti, spesso dotati di aperture facilitate a strappo o a *clip* richiudibili.

La classificazione più opportuna, tuttavia, è quella che li distingue in contenitori da bobina e contenitori preformati, in quanto fa riferimento a prestazioni fondamentali dell'imballaggio e alle macchine di formatura e riempimento utilizzate.

10.2.1 Contenitori in cartoncino poliaccoppiato da bobina

Vengono prodotti in macchine tipo Form Fill Seal (FFS) verticali a partire da materiale in bobina, già stampato e cordonato per favorire l'assunzione della forma definitiva (figura 10.6). La forma più classica (del 1951) è quella a tetraedro (Tetra Classic della Tetra Pak), oggi quasi completamente sostituita da quella a parallelepipedo a sezione rettangolare, la cui versione più nota è rappresentata dal Tetra Brik (Tetra Pak), che supera i limiti e gli inconvenienti di maneggevolezza, movimentazione e resistenza agli spigoli della forma tetraedrica. La saldatura longitudinale di questi contenitori è realizzata per sovrapposizione dei lembi e, per evitare che lo strato di carta entri a contatto con il liquido contenuto, viene ricoperta du-

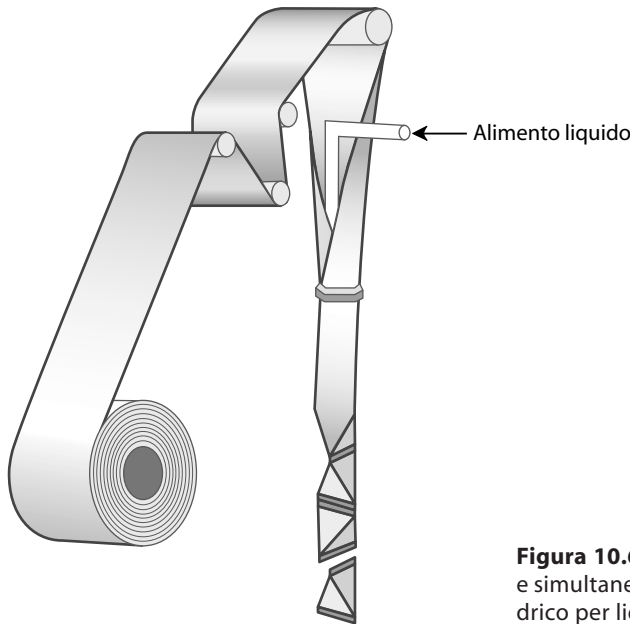


Figura 10.6 Schema del principio di produzione e simultaneo riempimento del contenitore tetraedrico per liquidi.

rante la formatura con una fettuccia (*strip saldante*) di polietilene, che impermeabilizza e protegge la giunzione. Potendo essere riempiti durante la formatura, questi contenitori si prestano facilmente alle tecniche di condizionamento asettico e alla minimizzazione dello spazio di testa: realizzando la saldatura trasversale sotto il livello di riempimento; è, infatti, possibile limitare (o eliminare completamente) l'aria a contatto con il liquido. La cadenza di produzione e riempimento di queste forme di imballaggio varia tra 4000 e 7000 pezzi all'ora.

10.2.2 Contenitori preformati in cartoncino poliaccoppiato

Vengono prodotti, in generale, con strutture più rigide e pesanti dei precedenti contenitori da bobina, attraverso la tipica lavorazione cartotecnica che porta alla realizzazione di un astuccio preincollato (figura 10.7).

Il preformato (detto anche *blank* o *mantello*) giunge sulle macchine di riempimento cordonato e già saldato longitudinalmente. Nei contenitori più diffusi la saldatura longitudinale viene realizzata dopo fresatura di un piccolo strato di carta e ripiegamento di un'estremità del materiale, in modo da sovrapporre la stessa faccia di materiale saldante e nascondere al contatto con il liquido la carta della struttura composita (figura 10.7). Prima del riempimento le facce interne del blank non toccano mai la superficie esterna e stampata del materiale, come avviene invece per gli altri contenitori, il cui materiale, avvolto in bobina, mette a contatto in ogni spirale la faccia interna con quella esterna.

Il contenitore più classico di questa tipologia è un parallelepipedo a sezione quadrata con la sommità di forma particolare (detta *a timpano*), che, una volta aperta, fornisce un sistema di versamento del liquido (figura 10.8). In questo campo il contenitore più noto e in uso da più tempo è il Pure-Pak, prodotto dalla norvegese Elopak, ma anche la svedese Tetra Pak produce un contenitore analogo denominato Tetra Rex. Un'altra versione di contenitori prefor-

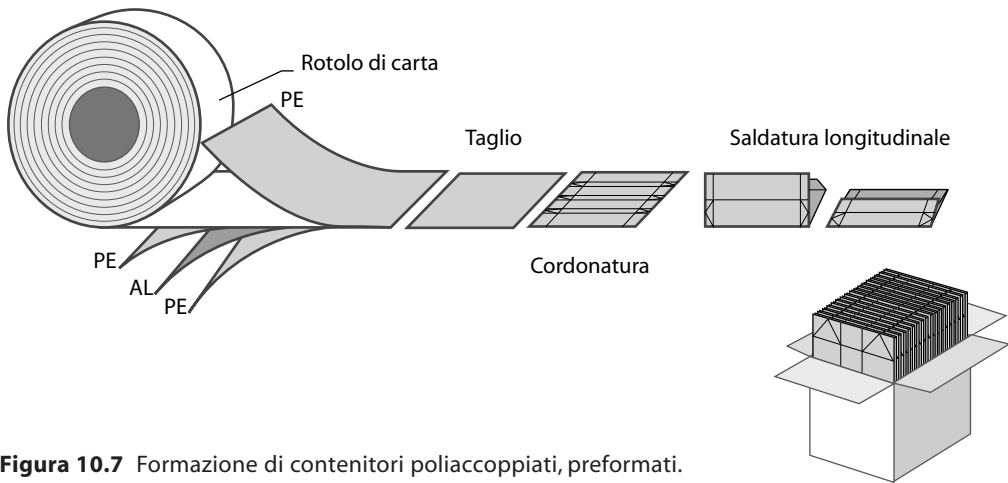


Figura 10.7 Formazione di contenitori poliaccoppiati, preformati.

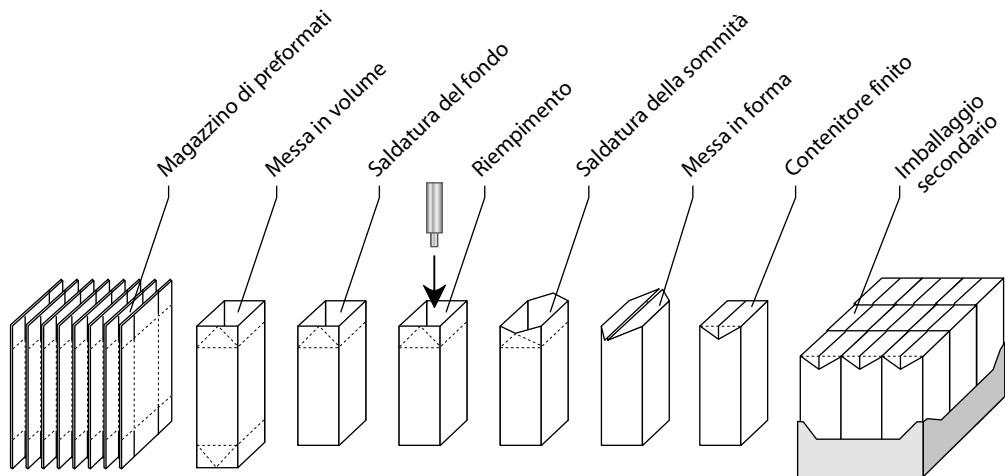


Figura 10.8 Riempimento e chiusura di contenitori in poliaccoppiato prodotti a partire da bobina.

mati molto diffusa, specie per prodotti condizionati in asettico, è rappresentata da una confezione a sezione rettangolare prodotta dalla tedesca PKL e nota con il nome di Combibloc. La categoria dei contenitori preformati è quella per la quale si registra il maggior grado di innovazione di forma: la Tetra Pak, per esempio, produce in questo formato il Tetra Prisma (con spigoli arrotondati) e il Tetra Top (con la sommità in plastica e tappo a vite), nonché il Tetra Recart sterilizzabile in autoclave dopo il riempimento e chiusura. Tutti questi diversi tipi di contenitori hanno la caratteristica di consentire altissime velocità di riempimento (fino a 10 000 pezzi/h), con bassi *fermi macchina* e una notevole versatilità di formato, potendosi impiegare sulla stessa macchina confezioni di altezze diverse.

10.3 Permeabilità delle strutture composite

Come è già stato sottolineato, i materiali multistrato sono prodotti allo scopo di combinare le diverse proprietà dei singoli materiali, ottimizzandole in termini di costi, prestazioni, idoneità alimentare e macchinabilità. L'obiettivo che più spesso viene perseguito, tuttavia, è certamente incrementare, con il minimo costo possibile, le proprietà di impermeabilità ai gas e al vapor d'acqua. Una questione di rilevante importanza nella progettazione di una struttura multistrato è, dunque, la previsione della sua permeabilità complessiva, conoscendo i valori di permeabilità dei singoli strati costituenti.

Effettivamente, una struttura composta può essere concepita non solo *in serie*, come risulta dalle tecniche di laminazione, rivestimento e coestrusione fin qui descritte, ma anche *in parallelo* (figura 10.9). Esempi di strutture composite in parallelo sono rappresentati da imballaggi realizzati con finestre di materiali diversi, o la cui superficie permeabile è parzialmente coperta da un'etichetta, oppure da quelle vaschette il cui corpo (*bottom*) sia di materiale differente, o di diversa permeabilità, da quello utilizzato per la chiusura (*lid*).



Figura 10.9 Strutture composite in serie (a) e in parallelo (b).

Permeabilità di strutture composite in parallelo. La permeabilità complessiva sarà calcolata, in questo caso, sommando i contributi di ciascuna superficie permeabile; considerando un imballaggio costituito da due materiali, rispettivamente di superficie A_1 e A_2 , di permeabilità P_1 e P_2 , la permeabilità complessiva (della superficie risultante) sarà:

$$A_{\text{tot}} P_{\text{tot}} = (A_1 P_1) + (A_2 P_2) \tag{10.1}$$

dove:

A = superficie (m^2)

P = permeabilità ($\text{cm}^3 \text{ m}^{-2} 24\text{h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$)

Permeabilità di strutture composite in serie. La permeabilità di un multistrato in serie è molto simile a quella dello strato che maggiormente svolge l'azione di barriera e può essere calcolata, analogamente a quanto si fa per un circuito elettrico, sommando le singole resistenze, che è possibile definire come reciproco delle permeabilità. Per un imballaggio costituito da tre materiali, rispettivamente di permeabilità P_1 , P_2 e P_3 , la permeabilità complessiva sarà:

$$1/P_{\text{tot}} = 1/P_1 + 1/P_2 + 1/P_3 \tag{10.2}$$

oppure

$$l_{\text{tot}}/KP_{\text{tot}} = l_1/KP_1 + l_2/KP_2 + l_3/KP_3 \tag{10.3}$$

dove:

l = spessore (μm)

KP = coefficiente di permeabilità ($\text{cm}^3 \mu\text{m m}^{-2} 24\text{h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$)

Le prestazioni di barriera all'ossigeno e al vapor d'acqua costituiscono quasi sempre i principali criteri di valutazione dei materiali destinati al condizionamento degli alimenti e le equazioni 10.1, 10.2 e 10.3 sono applicabili alla permeazione di qualsiasi aeriforme. L'importanza della permeabilità all'ossigeno e al vapor d'acqua è tale che, spesso, queste caratteristiche vengono valutate insieme e comparativamente per le diverse opzioni di packaging disponibili.

Nella figura 10.10 sono proposti due schemi di questo modo di valutare le proprietà di barriera dei materiali flessibili per il confezionamento alimentare. In ascissa sono riportati (sempre in scala logaritmica e per uno spessore di 25 μm) i valori di resistenza all'ossigeno, cioè il reciproco della permeabilità, e in ordinata quelli al vapor d'acqua per le più comuni materie plastiche. Come risulta evidente dal grafico in alto, questi valori sono ben lontani da quelli caratteristici dei materiali ad alta barriera, che si troverebbero nella parte in alto a destra del grafico e quasi sempre distanti dalla bisettrice, dove si disporrebbero materiali con uguali proprietà di barriera all'ossigeno e al vapor d'acqua. Nel grafico in basso è mostrato l'effetto sulle poliolefine (PE, PP) della metallizzazione e della laccatura con vernici imperme-

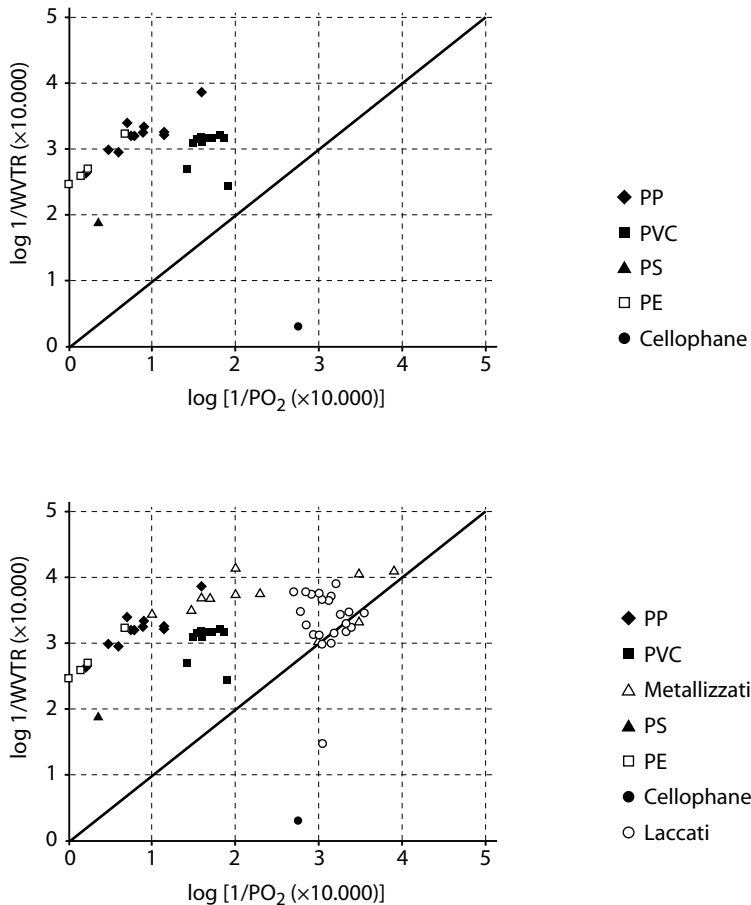


Figura 10.10 Resistenze all'ossigeno e al vapor d'acqua di comuni materiali di packaging.

Tabella 10.5 Valori di barriera secondo la norma UNI 10534

Barriera	$\text{cm}^3 \text{m}^{-2} 24\text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$* oppure $\text{g m}^{-2} 24\text{h}^{-1}$**
Molto alta	< 0,5
Alta	0,5-3,0
Media	3,1-30
Bassa	31-150
Molto bassa	>150

* 23 °C 0% Δ UR per i gas** 38 °C e 90% di Δ UR per il vapor d'acqua

meabili e il conseguente spostamento verso la bisettrice e verso i valori di più alta barriera. Una situazione analoga si verificherebbe nel caso dell'accoppiato più classico e comune nelle applicazioni di food packaging, vale a dire la combinazione di una poliolefina con una poliammide. Le poliolefine sono buone barriere nei confronti del vapor d'acqua ma molto scarse nei confronti dell'ossigeno, mentre le poliammidi hanno proprietà opposte; la loro combinazione è la migliore dimostrazione dell'importanza delle tecniche di produzione di materiali compositi nel modulare la permeabilità degli aeriformi.

Il reciproco della permeabilità, come già sottolineato, è definito opportunamente "resistenza" al passaggio degli aeriformi ed è sostanzialmente assimilabile al concetto di "barriera" a gas e vapori. L'espressione "materiale barriera" non è mai stata definita in modo univoco e universale, nonostante sia correntemente utilizzata dagli operatori del settore per indicare le proprietà protettive degli imballaggi. Una norma UNI (UNI 10534 12/94) ha tentato alcuni anni fa di attribuire valori precisi ai diversi gradi di "barriera" (tabella 10.5).

I valori attribuiti ai diversi gradi di "barriera" rappresentano, convenzionalmente, la permeabilità dei gas e la velocità di trasmissione del vapor d'acqua; sono cioè indipendenti dallo spessore e non si riferiscono a un polimero plastico ma a un materiale finito, con un determinato spessore e una definita struttura, che potrebbe derivare da una qualsiasi operazione di realizzazione di strutture composite. Paradossalmente, anche un imballaggio di polietilene a bassa densità (LDPE) può definirsi barriera all'ossigeno e uno di poliammide (PA) barriera al vapor d'acqua, se lo spessore è dell'ordine dei centimetri.

10.4 Migrazione attraverso strutture multistrato

Il concetto di barriera funzionale è già stato introdotto nel capitolo 4 (par. 4.3.5), enfatizzando il fatto che la combinazione di materiali vergini con materiali plastici riciclati può rappresentare la soluzione al reimpiego di una massa crescente di polimeri già utilizzati e potenzialmente contaminati. Tutte le tecniche fin qui descritte – che consentono di combinare insieme materiali diversi attraverso laminazione, coestrusione e rivestimenti – sono in teoria utilizzabili per realizzare specifiche barriere funzionali. La progettazione di una barriera funzionale, che offra le necessarie garanzie di sicurezza, non è semplice poiché vanno considerati diversi aspetti. Un primo problema, per esempio, è legato al rischio molto concreto che il contaminante si trasferisca nello strato vergine durante le operazioni di produzione della struttura composita che avvengono spesso ad alta temperatura. Nel caso della coestrusione, per esempio, le temperature in gioco sono decisamente molto più alte di quelle dell'impiego reale e i fenomeni di diffusione nei materiali sono fortemente accelerati. Diversi autori han-

no studiato questo aspetto e hanno proposto modelli di descrizione della contaminazione della barriera funzionale nel corso della produzione; tali modelli danno luogo ai profili mostrati nella figura 10.11.

Un secondo aspetto critico è la definizione dello spessore di materiale puro da porre tra l'alimento e lo strato riciclato. Questo spessore, in definitiva, stabilisce il tempo di efficacia della barriera funzionale, rappresentando il percorso che il contaminante deve percorrere prima di giungere nell'alimento. Anche questi aspetti sono stati negli ultimi anni oggetto di studi e di sperimentazioni approfonditi, che hanno dato luogo a strumenti di previsione abbastanza universali basati sulle equazioni di trasporto di massa e sulla stima dei coefficienti di diffusione in base al peso molecolare dell'inquinante.

Un esempio di questi strumenti (*master curves*) è proposto nella figura 10.12, dalla quale risulta come – stabilito un livello di contaminazione della bevanda e un tempo di efficacia accettabili, pari nel caso studiato a $1 \mu\text{g L}^{-1}$ e 1 anno – sia possibile stimare sull'ordinata della curva lo spessore che garantisce il requisito di sicurezza per diverse concentrazioni di inquinante teorico, riportate in ascissa.

Ulteriori aspetti critici della previsione di migrazione attraverso una barriera funzionale sono rappresentati dalla natura dell'alimento a contatto. Se l'alimento è solido, la diffusione al suo interno sarà molto lenta e in molti casi quasi trascurabile, limitandosi a una contaminazione superficiale. Se l'alimento è liquido, la contaminazione è regolata dalla diffusione nello spessore della barriera e dal coefficiente di trasferimento convettivo nell'alimento. Ipotizzando che il trasferimento convettivo del contaminante nel liquido sia molto alto, si assume che la sua concentrazione nell'alimento sia uniforme, come nel caso rappresentato nella figura 10.12. Infine non è rara la "migrazione negativa", cioè la diffusione di componenti alimentari nello spessore dell'imballaggio, fenomeno che altera il coefficiente di diffusione e la geometria della barriera funzionale.

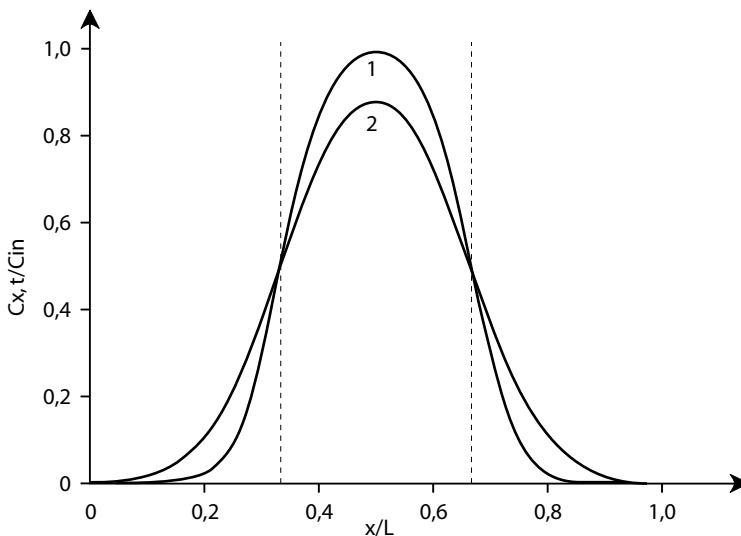


Figura 10.11 Concentrazione di un contaminante negli strati di una barriera funzionale durante la produzione per costruzione: in ordinata il rapporto tra la concentrazione di un inquinante nel punto x e quella nello strato riciclato; in ascissa il rapporto tra la distanza del punto x e lo spessore totale.

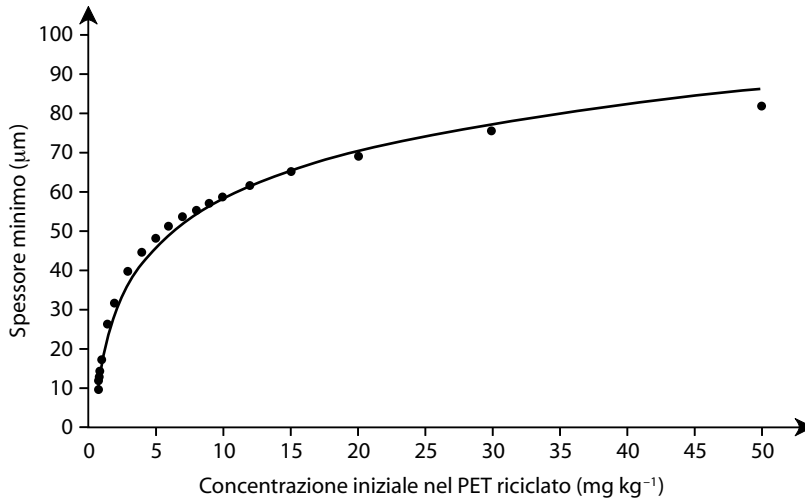


Figura 10.12 Minimo spessore richiesto a una barriera funzionale di PET per garantire per un anno una contaminazione inferiore a $1 \mu\text{g L}^{-1}$, in funzione della concentrazione del contaminante nel PET riciclato.

La modellazione dell'efficacia delle barriere funzionali è quindi un problema assai complesso, che esula decisamente dagli scopi di questo testo; tuttavia la letteratura scientifica propone numerosi strumenti di comprensione e di approccio a tali problemi poiché, come si è già sottolineato, la diffusione di sostanze note nello spessore dei materiali plastici e la loro migrazione nelle fasi a contatto è un fenomeno descrivibile matematicamente, ormai con sufficiente precisione, quindi potenzialmente prevedibile con accuratezza.

Gli esercizi di autovalutazione di questo capitolo si trovano a pagina 522

Bibliografia

- Bureau G, Multon JL (1996) *Food Packaging Technology* (voll. 1-2). VCH Publisher, New York.
- Hanlon JF, Kesley RJ, Forcinio HE (1998) *Handbook of Package Engineering* (3rd ed). CRC Press, Boca Raton.
- Hasting J (1993) Packaging machinery. In: Parry RT (ed) *Principles and Applications of Modified Atmosphere Packaging of Foods*. Blackie Academic & Professional, London.
- Hirsch A (1991) *Flexible Food Packaging. Questions and answers*. Chapman & Hall, London.
- Miller A (1994) *Converting for Flexible Packaging*. Technomic Publishing, Lancaster.
- Multon JL, Bureau G (1998) *L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation* (2^{ème} ed). Lavoisier Publisher, Paris.
- Nermark C (1999) Packaging of beverages in drinks cartons. In: Giles GA (ed) *Handbook of Beverage Packaging*. Academic Press, Sheffield.
- Paine FA, Paine HY (1992) *A Handbook of food packaging* (2nd ed). Leonard Hill Publisher, Glasgow.

- Perou AL, Laoubi S, Vergnaud JM (1999) Contaminant transfer during the coextrusion of tri-layer polymer films with a recycled layer. Effect of this transfer on the time of protection of the food. *Adv Colloid Interface Sci*, 81(1): 19-33.
- Twede D, Goddard R (1998) *Packaging Materials* (2nd ed). Pira International, Leatherhead.
- Vergnaud JM (1998) Problems encountered for food safety with polymer packages: chemical exchange, recycling. *Adv Colloid Interface Sci*, 78(3): 266-297.
- Soroka W (1995) *Fundamentals of Packaging Technology*. Institute of Packaging Professionals, Herndon, VA.

Parte III

OPERAZIONI E TECNOLOGIE DEL PACKAGING ALIMENTARE

La disciplina del food packaging non si esaurisce nella descrizione dei materiali e dei contenitori; importantissimi aspetti sono infatti rappresentati dalle modalità con cui i materiali e gli oggetti di packaging sono gestiti, riempiti e trattati; soprattutto in relazione agli alimenti e alle bevande ai quali sono destinati. Questa parte del testo affronta proprio tali aspetti, cercando di evidenziare e descrivere le operazioni e i processi che hanno significato e ruolo, in specifico riferimento agli imballaggi e ai materiali utilizzati.

Per presentare efficacemente questi temi, si è scelto di suddividerli – secondo un’articolazione poco consueta – in operazioni dell’imballaggio flessibile, operazioni di riempimento, tecnologie per la protezione della qualità degli alimenti e, infine, operazioni di stampa e codificazione. Tale suddivisione ha comunque confini sfumati: le informazioni presentate per il packaging flessibile non esauriscono pienamente il tema; le operazioni di riempimento sono essenzialmente da riferire all’imballaggio rigido e semirigido, ma in alcune parti riguardano anche il flessibile; la trattazione della qualità degli alimenti e della presentazione dei prodotti in molti casi trascende il settore alimentare e riguarda il condizionamento di qualsiasi prodotto o oggetto.

Le operazioni del packaging alimentare descritte in questi capitoli sono rese possibili da macchine e sistemi automatici molto diversi tra loro e spesso assai complessi e sofisticati nelle automazioni e nei controlli. Per le finalità fondamentali di questo testo, tuttavia, non verrà proposta una descrizione dettagliata delle macchine di confezionamento, di stampa o di riempimento, rinviando a testi specializzati per queste rilevanti questioni. Va comunque segnalata l’importanza, non solo economica, del settore delle macchine automatiche di confezionamento per il nostro Paese. L’Italia è il secondo Paese produttore in Europa e il primo per esportazioni. Dati che inequivocabilmente dimostrano l’elevato valore e l’affidabilità delle tecnologie sviluppate e realizzate dall’industria nazionale del packaging.

Capitolo 11

Operazioni dell'imballaggio flessibile

11.1 Introduzione

Non esiste una definizione univoca e universale di imballaggio flessibile (*flexible packaging*). Secondo alcuni autori, un imballaggio flessibile è quello la cui forma o il cui profilo sono, dopo il riempimento e la chiusura, significativamente influenzati dal prodotto contenuto, che è in grado di deformarli. Questa definizione sembra adattarsi soprattutto al riempimento con liquidi, anche se, di fatto, un imballaggio flessibile può contenere anche prodotti solidi, mostrando una più ampia possibilità di contenimento rispetto a un imballaggio rigido. Secondo una definizione più rigorosa, un imballaggio flessibile è un contenitore, di qualsiasi forma e dimensione, la cui atmosfera interna – per effetto della natura del materiale costituente e in un ampio intervallo di valori – presenta una pressione totale uguale a quella esterna (atmosferica), anche se perfettamente ermetico; in altre parole, in condizioni normali, l'imballaggio flessibile è in equilibrio con la pressione atmosferica, potendosi adattare (comprimendosi o dilatandosi per variazione del suo volume interno) alle variazioni della pressione totale esterna. Questa definizione, ancorché poco condivisa, si rivela molto utile per la comprensione e la descrizione di alcuni fenomeni che riguardano le atmosfere interne agli imballaggi e la modellazione della shelf life.

Sebbene il settore del flexible packaging non sia univocamente definito, non vi è dubbio che tutti riferiscono a questo comparto l'uso di imballaggi di carta, di pellicole plastiche monomateriale e di strutture composite ottenute per coostrusione o per laminazione di materiali diversi, compresi i sottili fogli metallici, di carta o cartoncino. Altrettanto certa è la tendenza – che si osserva da tempo in tutti i settori applicativi – a sostituire i materiali rigidi con quelli flessibili. Questa situazione è ben illustrata dalla figura 11.1, che pone a confronto la massa impiegata per produrre gli imballaggi rigidi con quella impiegata per gli imballaggi flessibili e dalla quale risulta come negli ultimi anni la crescita del flessibile sia decisamente più rapida del rigido. Va sottolineato che i dati della figura non rappresentano il numero di imballaggi circolanti delle due categorie, ma l'intera massa; in valore assoluto la massa degli imballaggi flessibili risulta inferiore a quella dei rigidi, ma corrisponde certamente a un numero di imballaggi molto maggiore per la leggerezza dei flessibili rispetto ai contenitori di vetro o di metalli. In effetti con le materie plastiche si producono anche imballaggi che possono definirsi rigidi e, secondo alcuni, esiste una terza categoria di imballaggi, definiti semirigidi; in ogni caso il confronto proposto nella figura descrive una tendenza indiscutibile del settore.

La leggerezza non è l'unico vantaggio riconosciuto alla categoria dei flessibili (tabella 11.1). Spesso, ragioni economiche legate al costo dei materiali, delle macchine di riempimento o,

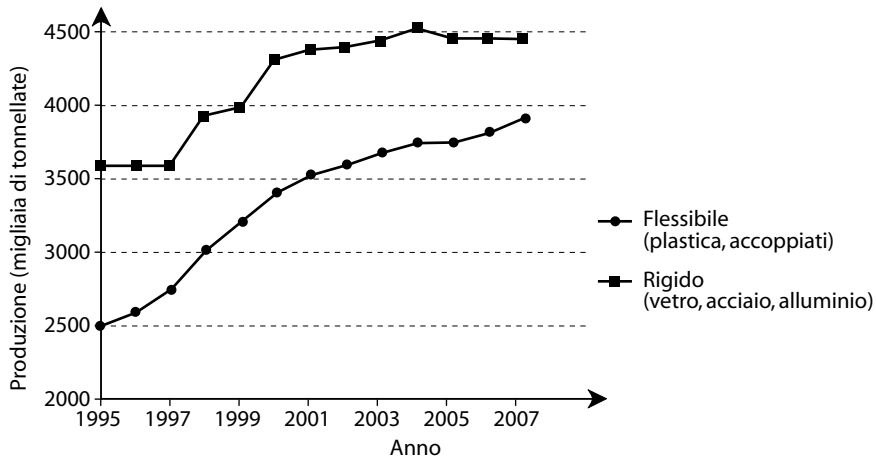


Figura 11.1 Confronto tra imballaggio rigido e imballaggio flessibile. (Su dati dell'Istituto Italiano Imballaggio, 2008)

Tabella 11.1 Potenziali vantaggi del confezionamento in imballaggi flessibili

- Minor peso della confezione
- Infrangibilità della confezione
- Nessun rischio (tagli o ferite) associato all'uso
- Minor costo dei trasporti
- Minor costo energetico di produzione
- Minor costo del materiale
- Minor ingombro del vuoto in magazzino
- Più efficace promozione del prodotto
- Più facile servizio della confezione
- Possibilità di produrre il contenitore all'atto del riempimento

ancora più spesso, ai costi logistici suggeriscono l'adozione di imballaggi leggeri e a perdere in sostituzione di quelli rigidi. Non sono poi da sottovalutare la più ampia libertà di forma – che è tipica del flessibile e consente un agevole rinnovamento delle confezioni e una maggiore attrattività dei prodotti – e l'importante possibilità di realizzare la confezione all'atto del riempimento. Tale possibilità, quasi esclusiva dell'imballaggio flessibile, consente di realizzare, riempire e chiudere l'imballaggio in un'unica operazione complessa, rendendo l'intero processo più efficiente, più rapido, meglio controllato e più economico. Questa opzione, indicata internazionalmente con la sigla FFS (*form fill seal*: formatura, riempimento, chiusura), è descritta in dettaglio nei paragrafi successivi.

11.2 Incarti e avvolgimenti

La forma probabilmente più antica e primitiva di confezionamento corrisponde all'uso di un materiale flessibile per avvolgere i prodotti da preservare. A tale scopo sono stati per lungo

tempo destinati materiali naturali di facile reperimento e non specificamente prodotti per questa funzione (foglie, tessuti, pelli ecc.). Oggi numerosi materiali diversi (cellulosici, plastici, estensibili e termoretraibili, cartoncini, fogli di alluminio ecc.) sono impiegati per realizzare, con tecniche manuali o completamente automatiche, avvolgimenti per il confezionamento primario o secondario o strutture multiple (multipack).

Per moltissimi prodotti alimentari solidi (quali frutti, caramelle, dadi, pani e fette biscottate) la prima forma di confezionamento e di presentazione è ancora oggi un semplice avvolgimento. Per ogni prodotto, in funzione soprattutto della forma e della consistenza, può essere necessario uno specifico materiale, un determinato tipo di avvolgimento e una specifica macchina di confezionamento. In questo paragrafo si descriveranno brevemente solo alcune tra le principali tipologie di avvolgimento o incarto.

11.2.1 Confezionamento a pacchetto (*parcel wrapping*)

È realizzato per prodotti delle più varie dimensioni, sia manualmente sia su macchine automatiche, ed è spesso reso stabile con punti di colla o termosaldature. Su prodotti di forma squadrata e ben definita le peculiari caratteristiche di “tenuta della piega” e di “memoria della torsione”, proprie dei materiali cellulosici (carte e cellophane), si rivelano fondamentali per una realizzazione soddisfacente del confezionamento; solo da pochi anni si riescono a utilizzare allo stesso scopo materiali plastici poliolefinici, sviluppati proprio per tenere al meglio la piega e imitare le peculiarità della carta. Anche sottili fogli di alluminio, eventualmente accoppiati a carta e film plastici, possono essere d’ausilio per garantire queste proprietà di piega così importanti nell’avvolgimento di prodotti solidi, come alcuni formaggi, dadi da brodo e moltissimi altri. Le linee di piegatura e di sovrapposizione dell’incarto possono essere molto diverse, a seconda dei casi, e condurre a impieghi più o meno razionali del materiale di avvolgimento (figura 11.2).

11.2.2 Confezionamento con avvolgimento a piega (*bunch fold wrapping*)

La definizione *bunch fold wrapping*, praticamente intraducibile, indica gli avvolgimenti realizzati su prodotti non squadrati e di forma irregolare (frutti, candies ecc.); tali avvolgimenti si presentano in genere lisci alla sommità e arrotolati, piegati e sovrapposti al fondo. In questi casi, oltre alla tenuta della piega, al materiale può essere richiesta la capacità di adattarsi a curve e rotondità del prodotto da avvolgere. I fogli sottili di alluminio e alcune carte particolarmente morbide sono specificamente adatti allo scopo. Nonostante la maggiore difficoltà, anche queste operazioni possono essere attuate da macchine automatiche, in grado di confezionare 300-600 pezzi al minuto, che di norma prima tagliano una porzione di materiale da

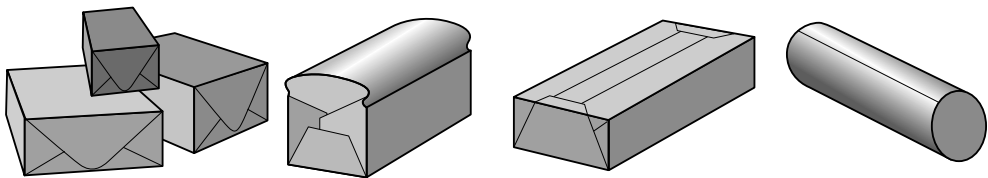


Figura 11.2 Alcuni esempi di *parcel wrapping*.

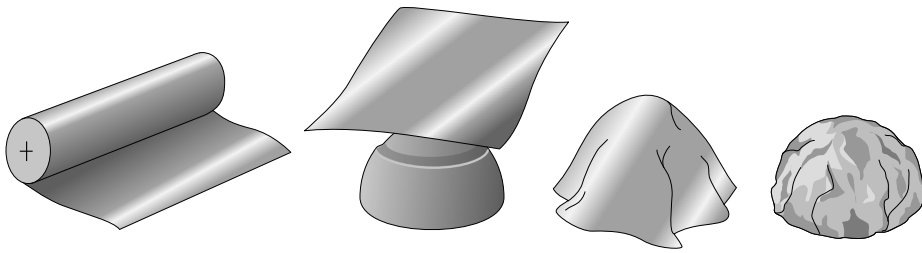


Figura 11.3 Fasi di un confezionamento con avvolgimento a piega.

una bobina e poi provvedono a realizzare l'avvolgimento e, eventualmente, a stabilizzarlo con adesivi (figura 11.3). Una caratteristica di queste macchine è avere dispositivi esclusivi, progettati sulla forma dell'oggetto da confezionare, per favorirne l'avvolgimento.

11.2.3 Confezionamento a doppio fiocco (*twist wrapping*)

È il classico confezionamento delle caramelle: dopo aver avvolto a tubo una porzione di materiale intorno al prodotto, le estremità vengono arrotolate in direzione opposta. Le macchine che realizzano il *twist wrapping* sono forse le confezionatrici più veloci in assoluto, potendo chiudere decine di caramelle al secondo. Non si utilizza alcun adesivo o termosaldatura per questa forma di avvolgimento, che si rivela comunque molto tenace, grazie alla capacità del materiale di tenere la piega (figura 11.4). Alcune macchine possono creare anche un doppio incarto, provvedendo ad avvolgere la caramella con un materiale diverso prima del *twist wrapping*. Altre sono in grado di realizzare, con poche modifiche e accessori specifici, avvolgimenti a singolo fiocco e altre forme di avvolgimento. Il materiale d'elezione per questo avvolgimento è stato a lungo il cellophane: brillante, facilmente stampabile e con le stesse caratteristiche di piega della carta. Da tempo tuttavia altri materiali sintetici, più leggeri e meno costosi, hanno rimpiazzato la cellulosa rigenerata.

11.2.4 Confezionamento con film estensibile (*stretch wrapping*)

Di notevole importanza nei reparti di confezionamento della grande distribuzione, questa tecnica consente di avvolgere prodotti (o, più spesso, vassoi e vaschette che li contengono) ed è largamente utilizzata per alimenti freschi, sia vegetali sia carnei (figura 11.5). Fondamentale è l'abbinamento tra la macchina che opera il confezionamento e il film estensibile. Per realizzare rapidamente e senza strappi il confezionamento stretch, occorre infatti impartire al materiale le giuste tensioni. Dopo essere stato tirato sul prodotto o sulla vaschetta dagli automatismi della macchina, il film viene sovrapposto sul fondo e termosaldato da una piastra calda, senza uso eccessivo del calore per le caratteristiche di adesività proprie dei film utilizzati, che

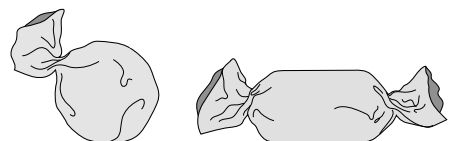


Figura 11.4 Avvolgimento a singolo e a doppio fiocco.



Figura 11.5 Confezioni flessibili realizzate con film estensibile.

sono per questo detti *cling film*. Il grado di allungamento delle pellicole impiegate in queste applicazioni varia dal 60 al 100%, ma può essere anche maggiore; in ogni caso è fondamentale la capacità del materiale di non subire dopo la distensione un rilassamento, che potrebbe ridurre la tenacità dell'avvolgimento. I materiali utilizzati sono per lo più film di PVC plastificato e film poliolefinici (EVA e LLDPE) – polimeri che presentano ottima trasparenza – ai quali sono aggiunti additivi antifog, per evitare fenomeni di appannamento, e che avendo alte permeabilità ai gas risultano ideali per i prodotti freschi sui quali sono impiegati.

Per favorire le cadenze delle macchine che li utilizzano, questi cling film sono formulati in modo diverso rispetto a quelli di uso domestico; le cadenze sono comunque molto inferiori a quelle citate in precedenza, arrivando al massimo a 50 confezioni al minuto. Recentemente è stata lanciata sul mercato una combinazione di macchina confezionatrice e film barriera estensibile, con l'obiettivo di realizzare con questa tecnica un confezionamento in atmosfera modificata per i prodotti più sensibili. Il materiale è un coestruso poliolefinico a 5 strati, con una barriera a base EVOH e bassi valori di permeabilità ai gas anche dopo lo stiro e il conseguente assottigliamento.

11.3 Riempimento di preformati flessibili (*bagging*)

Il *bagging* è spesso riferito come imbustamento o insacchettamento e rappresenta una soluzione intermedia tra l'avvolgimento più classico e il confezionamento in form fill seal. Nel capitolo 7 sono state già presentate le principali tipologie di sacchetti o buste realizzate con materiali cartacei; forme identiche, analoghe e più complesse, anche dotate di un fondo sta-

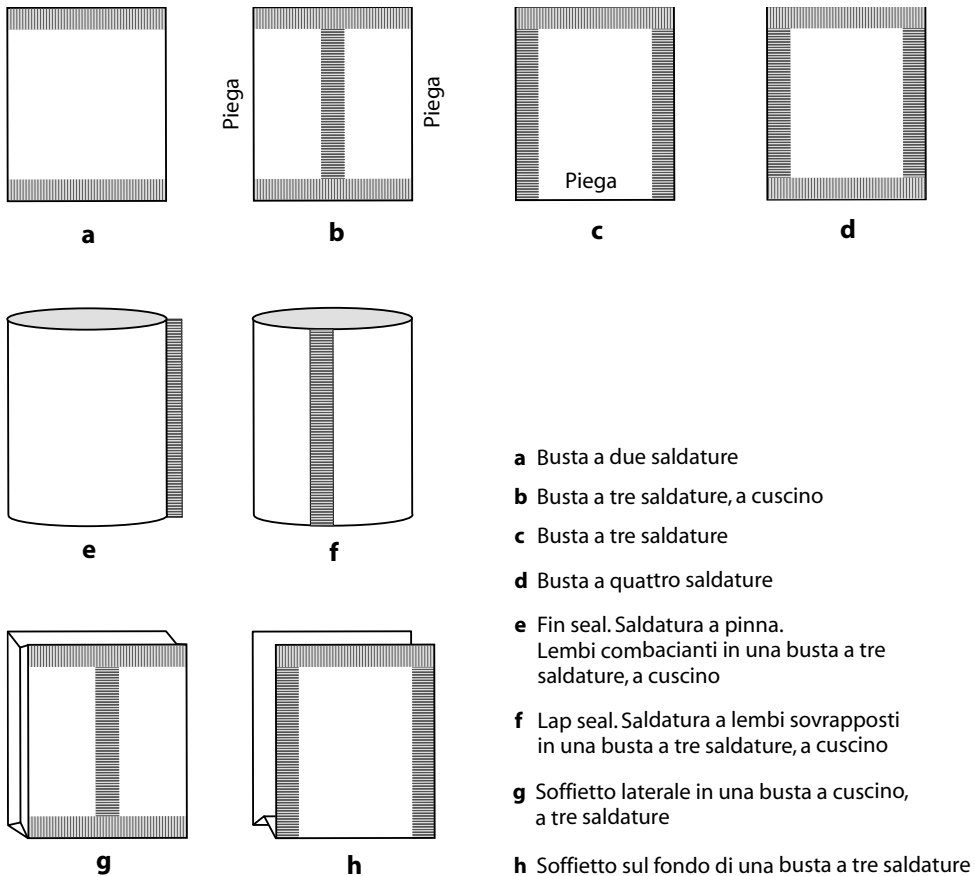


Figura 11.6 Diverse tipologie di buste flessibili.

bile, e per questo indicate come *stand up*, sono oggi prodotte con film plastici e strutture composite, a costituire il comparto delle buste o sacchetti preformati. Le principali tipologie di queste confezioni flessibili sono qui descritte brevemente per la loro crescente importanza nel settore e perché quasi tutte sono realizzate anche su macchine FFS che operano in continuo (vedi par. 11.4).

- Il modo più semplice per realizzare un sacchetto è partire da un tubolare di materiale plastico estruso da una testa circolare. Il taglio del tubolare e la realizzazione di due saldature trasversali alla sommità e al fondo, una delle due dopo il riempimento, costituisce la semplice tipologia di confezione flessibile detta busta a due saldature (*two weld bag*) (figura 11.6a). Per questa, come per tutte le altre forme descritte di seguito (a eccezione di quella a quattro saldature), è sempre possibile realizzare dei soffietti laterali (11.6g) attraverso una introflessione dei lati prima delle saldature trasversali. Le due tipologie sono dette, rispettivamente, busta piatta e busta con soffietto; quest'ultima garantisce una migliore riempibilità.

- Partendo da una porzione di materiale piano e ripiegandolo su di un lato, si realizzano le cosiddette buste a tre saldature, *three weld bag* (figura 11.6b,c). Anche in questa tipologia, che è certamente la più comune, è possibile inserire soffietti laterali o anche un singolo soffietto sul fondo (11.6h). Delle buste a tre saldature si definiscono ulteriori varianti, in funzione della posizione e della modalità della terza saldatura. Se il materiale piano è piegato lateralmente e la saldatura longitudinale attraversa le due trasversali, la confezione è detta busta a cuscino, *pillow pack - three weld bag with side seam*. La saldatura longitudinale, inoltre, può essere realizzata sovrapponendo il materiale (saldatura a lembi sovrapposti, *lap seal*) o con una saldatura a pinna, *fin seal* (figura 11.6e,f). Quest'ultima differenza non è di poco conto, per la diversa superficie di materiale richiesta per realizzare le due tipologie e, soprattutto, perché nel caso della saldatura a lembi sovrapposti è necessario avere caratteristiche saldanti su entrambe le facce del materiale. Nel caso in cui sia il fondo a essere ripiegato (figura 11.6c) e la terza saldatura sia quella alla sommità, si parla semplicemente di busta a tre saldature, *three weld bag with bottom fold*.
- L'ultima tipologia di confezione flessibile descritta è quella detta busta a quattro saldature, *four weld bag* (11.6d). In questo caso la confezione origina da due porzioni distinte di materiale piano (dello stesso materiale o di materiali diversi), che vengono sovrapposte e unite con saldature sui quattro lati.
- Un'ulteriore variante degli ultimi due tipi di buste (a tre e quattro saldature) è quella che conduce alle buste *stand up*, nelle quali un soffietto sul fondo (buste a tre saldature) o l'inserzione nel fondo di una porzione aggiuntiva di materiale (nelle buste a quattro saldature) conferisce l'autosostenibilità della confezione. Va segnalato, infine, che la praticità di queste buste, molto apprezzata dai consumatori, si completa a volte con un sistema di chiusura a zip, inserito sotto la saldatura della sommità, con sistemi di apertura facilitata, con l'inserzione di accessori per il consumo, con la realizzazione di versatori.

L'uso più classico delle buste e dei sacchetti preformati è legato a un riempimento estemporaneo e manuale; il riempimento può tuttavia essere automatizzato da molte macchine, impiegate frequentemente nell'ambito della grande distribuzione e del confezionamento conto terzi. Come già anticipato, un grande numero di materiali e strutture diverse viene impiegato per queste applicazioni; in quasi tutte, però, si manifesta l'esigenza di una specifica consistenza della busta (che si deve autosostenere o che è di grandi dimensioni), che viene raggiunta grazie all'impiego di materiali dotati di una certa rigidità, come le poliammidi, il poliestere e, ovviamente, la carta o il foglio sottile di alluminio. Sulle macchine di riempimento le buste di minori dimensioni sono impilate, o unite tra di loro da un sottile nastro adesivo rimuovibile, e vengono aperte, per essere riempite, grazie a leveraggi meccanici o soffi di aria compressa (figura 11.7). Alcuni modelli lavorano in verticale e altri in orizzontale, a se-

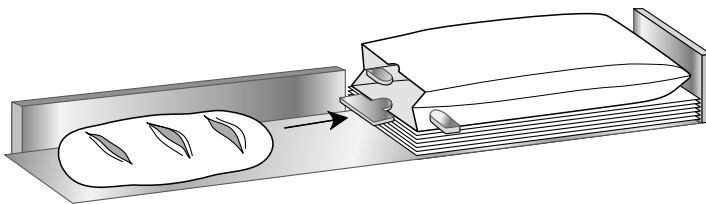


Figura 11.7 Sistema automatico di insacchettamento.

conda delle caratteristiche del prodotto. Il riempimento è seguito dalla chiusura della confezione, che può avvenire –sulla stessa macchina o in stazioni distinte dalla linea di riempimenti – in molti modi diversi: avvolgimento, punto metallico, termosaldatura eccetera.

11.4 Produzione, riempimento e chiusura degli imballaggi flessibili (form fill seal)

Come si è detto, le diverse confezioni flessibili a tre e a quattro saldature descritte in precedenza possono essere formate dalla stessa macchina che provvede a riempirle e a chiuderle. L'integrazione delle diverse operazioni rappresenta sicuramente un notevole vantaggio, sotto molti profili, ed è un'opportunità sostanzialmente esclusiva del settore del flexible packaging. Questo moderno concetto di packaging, introdotto negli anni Cinquanta, ha avuto modo di evolvere enormemente e oggi un grande numero di macchine e attrezzature operano secondo i suoi principi, in molteplici varianti, su imballaggi flessibili convenzionali o meno. Secondo la più classica e razionale delle classificazioni di questi sistemi, tali macchine sono suddivise in orizzontali e verticali.

11.4.1 Form fill seal orizzontale

In generale le macchine orizzontali sono destinate a prodotti solidi e con forma regolare; tuttavia nella versione che consente di racchiudere entro confezioni flessibili vassoi o vaschette, questi ultimi possono ovviamente contenere qualsiasi tipo di prodotto. Il form fill seal orizzontale (HFFS, horizontal form fill seal) è in effetti assai differenziato, decisamente più del verticale, e arriva a includere la termoformatura in linea (TFFS, thermoform fill seal). In questa variante due bobine alimentano la macchina automatica, una è avviata a una stazione di termoformatura, nella quale si formano le cavità di vaschette o vassoi (*bottom tray*), mentre la seconda fornisce il film per la termosigillatura del termoformato dopo il riempimento (*lid*) (vedi figura 8.22, p. 214).

Nelle versioni più classiche di HFFS, invece, il film che si svolge dalla bobina è avviato per mezzo di guide mobili sul *folding box*, un tubo formatore che, grazie al suo particolare disegno, favorisce la formazione di un tubolare intorno alla linea di riempimento (figura 11.8); questo tubolare, che si forma in continuo sulla macchina, viene spesso indicato come *flow pack*, un'espressione frequentemente utilizzata per indicare anche le macchine che operano

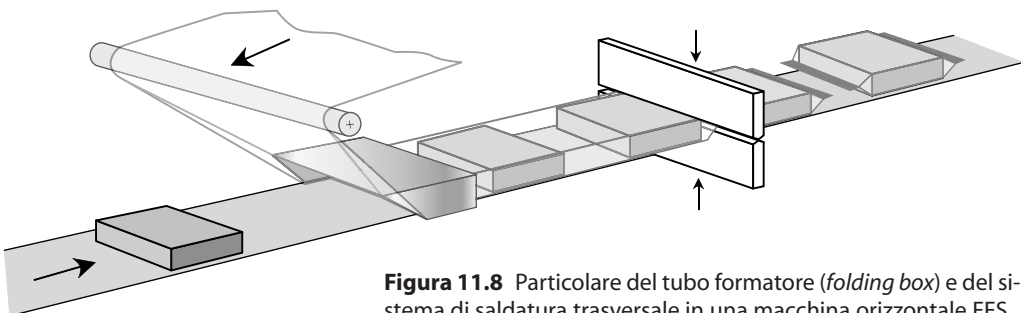


Figura 11.8 Particolare del tubo formatore (*folding box*) e del sistema di saldatura trasversale in una macchina orizzontale HFFS.

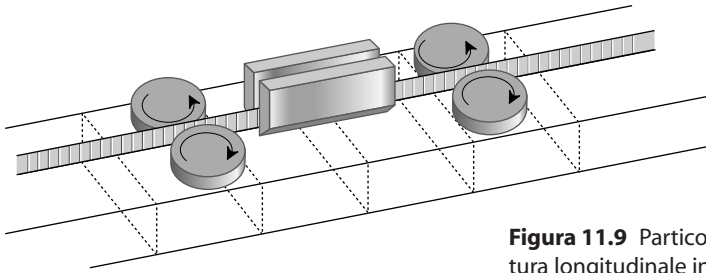


Figura 11.9 Particolare del sistema mobile di saldatura longitudinale in una macchina orizzontale FFS.

secondo il principio FFS. Il tubolare viene sigillato longitudinalmente mediante sistemi di termosaldatura che possono lavorare in modo intermittente (il flusso del materiale che si svolge dalla bobina si interrompe) o in modo continuo, attraverso sistemi saldanti mobili che seguono per un certo tratto il tubolare (figura 11.9). La saldatura longitudinale può avvenire, a seconda dei modelli, sul lato superiore o su quello inferiore della macchina; in ogni caso, è sostanzialmente contemporanea al riempimento. Il ciclo si completa con le saldature trasversali; queste avvengono in un'unica operazione, in quanto il sistema utilizzato provvede, di norma, a formare e a dividere con un taglio la seconda e la prima saldatura trasversale di due confezioni successive in un'unica battuta (figura 11.10). Anche le saldature trasversali possono essere a funzionamento intermittente o continuo e utilizzare vari sistemi di saldatura, in funzione del materiale utilizzato, della velocità richiesta e del prodotto da confezionare. Per gelati e prodotti rivestiti di cioccolato, per esempio, è molto comune l'uso di saldanti a freddo (vedi più avanti), per evitare che il calore danneggi i prodotti, e si impiegano quindi sistemi di sigillatura, sia longitudinale sia trasversale, basati quasi esclusivamente sulla pressione applicata sui lembi del materiale da congiungere. Altre macchine, che montano sistemi di saldatura a ultrasuoni, non richiedono tempi di preriscaldamento e sono immediatamente operative, risultando efficienti su molti materiali diversi.

Il confezionamento in HFFS è spesso combinato con altre operazioni; per esempio con il confezionamento in atmosfere protettive (vedi cap. 13). In questi casi una condotta di ali-

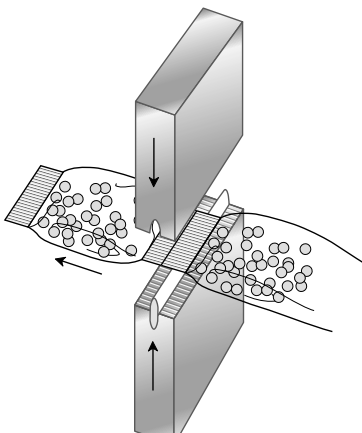


Figura 11.10 Particolare del sistema di saldatura trasversale in una FFS orizzontale.

mentazione dell'atmosfera è fatta entrare nel tubolare che si forma sulla macchina e determina in continuo la sostituzione dell'aria, attraverso un'operazione chiamata *gas flushing*. Il thermoform fill seal, ancora più frequentemente, è combinato con il confezionamento in atmosfere protettive in vuoto compensato, cioè introdotte dopo aver realizzato il vuoto nella confezione, o con un confezionamento ipobarico o sottovuoto. In tutti questi casi il funzionamento delle macchine è intermittente per dare tempo e modo di realizzare il vuoto, ed eventualmente di compensarlo con un'atmosfera modificata, nelle apposite stazioni della macchina. In diverse situazioni, inoltre, il confezionamento con termoformatura in linea è combinato con operazioni di riempimento in asettico. In apposite stazioni la vaschetta o il vassoio termoformato vengono sanitizzati con mezzi chimici e riempiti in condizioni asettiche con il prodotto che giunge dalla linea di sterilizzazione.

Un'ulteriore variante del confezionamento FFS in orizzontale è rappresentato dal sistema brevettato Cryovac Sealed Air BDF, che prevede l'uso di atmosfere protettive e di un film barriera termoretraibile. All'uscita dalla macchina HFFS le confezioni entrano in un tunnel ad aria calda, dove il film ha modo di termoretrarsi (*shrinking*), dando maggiore consistenza alla confezione e un'apparenza molto simile al confezionamento in stretch wrapping, particolarmente apprezzato dal mercato, che lo associa ai prodotti freschi.

Il riempimento della confezione che si forma sulle macchine può essere automatico o manuale; nel primo caso, possono essere utilizzati molti dei sistemi descritti nel capitolo 12.

11.4.2 Form fill seal verticale

Le macchine verticali sono in genere destinate a prodotti liquidi o solidi free flowing, cioè prodotti che possono essere facilmente movimentati mediante pompe o sistemi pneumatici, quindi prodotti granulari, in polvere o in piccoli pezzi. Il materiale piano che si svolge dalla bobina diventa un tubolare (flow pack) grazie al trascinamento su un dispositivo detto *forming shoulder*, un convogliatore triangolare, il cui disegno e le cui dimensioni sono fondamentali per la riuscita dell'operazione (figura 11.11).

Rispetto a quelle orizzontali, le FFS verticali (VFFS, vertical form fill seal) possono essere più lente perché la saldatura trasversale deve sostenere il prodotto contenuto all'interno del flow pack; pertanto, la fase deve essere protratta il tempo necessario affinché la saldatu-

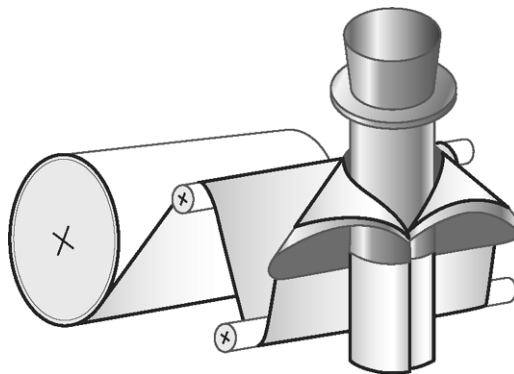


Figura 11.11 Dispositivo che consente di creare il flow pack in una macchina FFS verticale.

ra si raffreddi e diventi tenace (vedi oltre il problema dell'*hot tack*). Allo stesso tempo, un vantaggio esclusivo di questa configurazione è che la giunzione trasversale, nel confezionamento di un liquido, può essere condotta al di sotto del livello di riempimento, garantendo così la sostanziale assenza di aria dallo spazio di testa. Anche le VFFS sono spesso predisposte nella versione per atmosfere protettive e sono impiegate nel condizionamento asettico ancora più frequentemente che le HFFS.

11.5 Adesione e saldatura nella produzione di confezioni flessibili

La realizzazione delle giunzioni è una fase fondamentale nella produzione di un imballaggio flessibile, per numerose e diverse ragioni. I tempi richiesti per le saldature, per esempio, influenzano la rapidità di avanzamento del processo di confezionamento e, quindi, determinano la cadenza oraria della linea e la produttività del reparto; nelle moderne macchine sono quasi sempre inferiori al secondo. I tempi della fase di saldatura, sia quella longitudinale sia quelle trasversali, non possono ovviamente essere scelte a priori, ma dipendono dalle caratteristiche del materiale flessibile utilizzato e sono strettamente connessi alla tecnica adottata. La saldatura, inoltre, può influenzare la conservabilità del prodotto in relazione alla sua tenuta; una saldatura poco tenace o addirittura con delle discontinuità (microcanali) può determinare l'ingresso di aria o la fuoriuscita di atmosfere protettive e perfino l'ingresso di microrganismi. I maggiori punti critici di una saldatura su una busta realizzata in FFS riguardano gli angoli delle confezioni, i punti di incrocio tra saldature longitudinali e trasversali e la sovrapposizione degli strati, come mostra la figura 11.12. In questi punti infatti, specialmente per i materiali più rigidi e più spessi, la sovrapposizione di più strati ostacola la trasmissione di calore e il ripiegamento del materiale (negli angoli) fa sì che la saldatura sia sollecitata da forze contrastanti.

Una delle più importanti e fondamentali classificazioni suddivide le numerose tecniche diverse di sigillatura delle confezioni flessibili in sistemi di saldatura a caldo (*heat sealing*) e a freddo (*cold sealing*); i primi sono decisamente più comuni dei secondi. Le principali tecniche sono brevemente descritte di seguito.

11.5.1 Sistemi di saldatura a caldo

Questi sistemi prevedono l'effetto combinato del tempo, della pressione e del calore per portare a fusione uno strato polimerico saldante. Gli strati saldanti, in genere presenti su entrambe le superfici da sigillare, perdono ogni individualità, poiché le macromolecole polimeriche si intersecano e si concatenano (*entanglement*) e danno luogo a saldature tenaci. La situazione

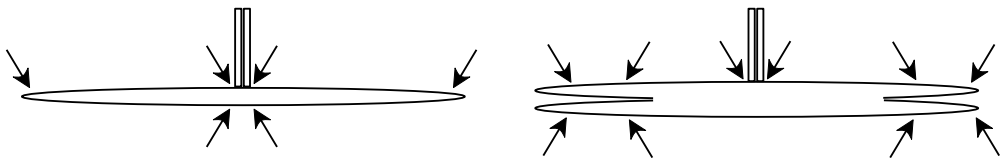


Figura 11.12 Sezione di buste a tre saldature, con e senza soffietto, con giunzione longitudinale a pinna. Le frecce indicano i punti più critici delle saldature.

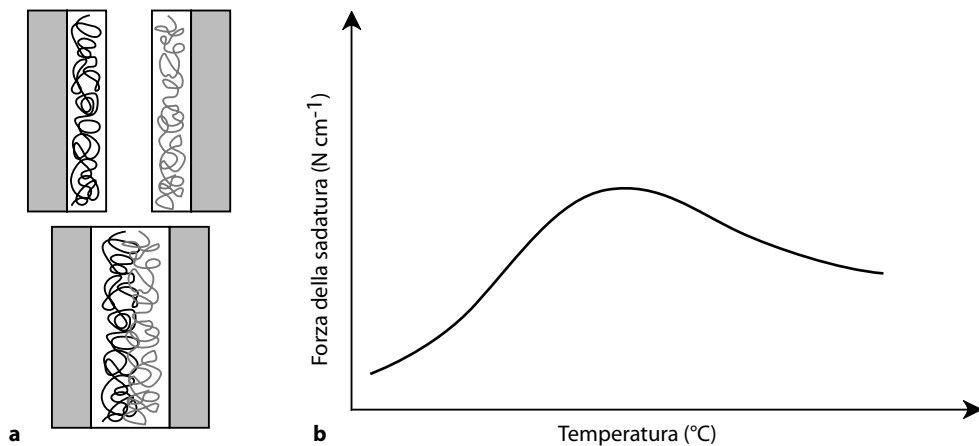


Figura 11.13 Rappresentazione del fenomeno di distruzione dell'interfaccia nella saldatura a caldo (a) e relazione tra temperatura e tenacità della saldatura (b).

ne che si determina nel cosiddetto heat sealing è rappresentata nella figura 11.13, nella quale è proposto anche l'effetto della temperatura (spesso prevalente rispetto a quelli di tempo e pressione) sulla forza della giunzione.

Come risulta dalla figura, alle più basse temperature di saldatura la forza di rottura della saldatura (espressa in N cm^{-1} , rappresentata in ordinata e misurata dopo il raffreddamento) è ridotta; raggiunge un massimo alla temperatura ottimale, che è in genere di qualche grado superiore a quella di fusione, e garantisce la distruzione dell'interfaccia e la massima interazione tra gli strati; aumentando ulteriormente la temperatura, tuttavia, la tenacità diminuisce per una maggiore mobilità degli strati saldanti, che si assottigliano nella zona di saldatura. Ovviamente le temperature determinanti sono quelle che si manifestano all'interfaccia e non quelle che normalmente vengono misurate sugli elementi saldanti delle macchine di confezionamento. Il calore necessario per realizzare la fusione può essere trasferito al materiale saldante per conduzione, irraggiamento, frizione o induzione.

11.5.1.1 Sistemi di saldatura a conduzione

Sono certamente i più utilizzati e impiegano elementi saldanti di varia forma e natura. I più comuni sono le barre saldanti: sono sempre metalliche, anche se a volte ricoperte di teflon o altri materiali, possono presentarsi lisce o zigrinate e trasferiscono per conduzione il calore generato dalla corrente elettrica che le attraversa. La coppia di barre saldanti (figura 11.14a) viene stretta sulla superficie da saldare da sistemi elettromeccanici, che possono modulare la pressione di saldatura e il tempo di contatto (*dwell time*). L'alimentazione delle barre è in genere continua, ma tale tecnica è utilizzabile solo se lo strato saldante è supportato da uno strato non saldante che trasmette il calore senza rammollire o fondere.

Esistono numerose varianti del sistema descritto. In diversi casi solo una barra è riscaldata e l'altra serve solo da contrasto; in altri le barre non sono rettilinee, ma hanno la stessa forma della parte che deve essere saldata, per esempio il contorno di una vaschetta o l'imboccatura di una coppetta; una variante molto comune sulle macchine FFS è quella propria

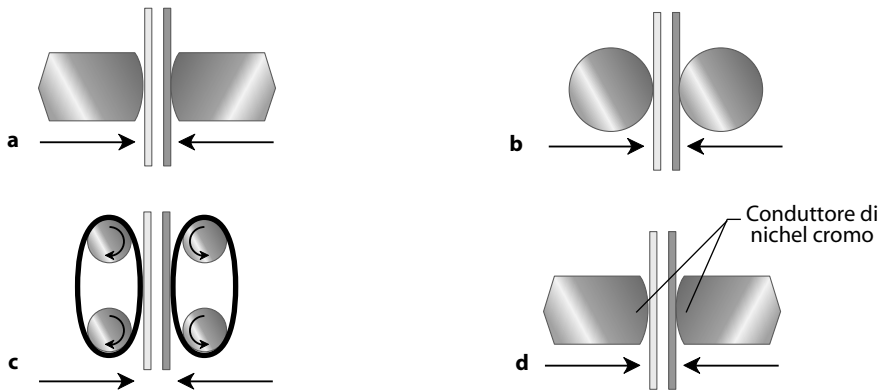


Figura 11.14 Diverse soluzioni di sistemi "a barre saldanti"; le frecce indicano la direzione del flusso del calore e del movimento delle barre.

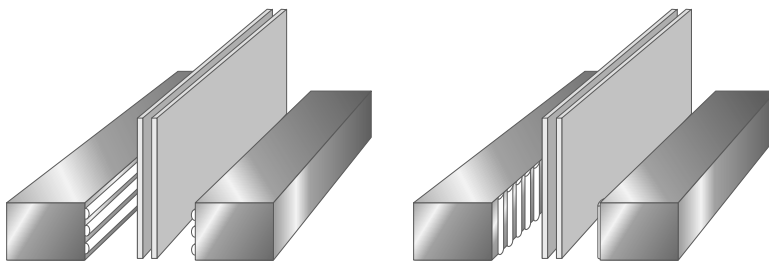


Figura 11.15 Barre saldanti con zigrinature orizzontali (a sinistra) e verticali (a destra).

dei sistemi mobili, come ruote saldanti o bande saldanti (figura 11.14b,c). Le barre ziggrinate (figura 11.15) possono avere profili molto diversi e la scelta non è casuale, né ininfluente sull'efficacia della saldatura. La ziggrinatura verticale è quella che fornisce la maggiore tenacità alla saldatura, ma è soggetta più frequentemente alla formazione di microcanali che pregiudicano la tenuta della stessa; tale difetto è assai meno probabile con le ziggrinature orizzontali, che danno però saldature meno robuste.

Una sostanziale variante del sistema descritto è quella di saldatura a impulsi. In questo caso l'alimentazione è discontinua e a una fase di riscaldamento, che può essere anche molto breve e durare pochi decimi di secondo, ne segue una di raffreddamento delle barre ancora sotto pressione; talvolta il raffreddamento è accelerato mediante circolazione di un fluido refrigerante. Queste soluzioni, che indubbiamente allungano il tempo del ciclo di saldatura, sono indispensabili quando il materiale da saldare non è supportato da materiali conduttori e non fusibili (come carta o alluminio), e potrebbe fondere totalmente appiccicandosi alle barre saldanti, oppure quando tende a termoretrarsi per effetto del calore. Una soluzione molto diffusa per i sistemi di saldatura a impulsi consiste nel prevedere all'interno della barra un conduttore di nichel cromo alimentato elettricamente in modo intermittente, che ha la caratteristica di riscaldarsi e raffreddarsi velocemente (figura 11.14d). Nella tecnica cosiddetta a

filo caldo, un filo metallico sottile, percorso da corrente elettrica, si riscalda velocemente ed esegue contestualmente la saldatura e il taglio della confezione; ne deriva una saldatura molto sottile, quasi invisibile, non molto impiegata nel packaging alimentare in quanto non fornisce sufficienti garanzie di ermeticità.

11.5.1.2 Sistemi di saldatura a irraggiamento

Questi sistemi non prevedono conduttori e il calore, generato con diverse modalità, viene irraggiato verso le superfici da saldare. Sono in uso sistemi che impiegano radiazioni infrarosse, aria calda o addirittura fiamma. In ogni caso, raggiunta la temperatura di fusione i due lembi da congiungere sono compressi tra due elementi che provvedono a fornire la necessaria pressione per il tempo richiesto. I sistemi che impiegano aria calda o fiamma sono particolarmente adatti per i materiali di elevato spessore, nei quali la dispersione del calore trasferito per conduzione sarebbe eccessiva; altri sistemi radianti (a infrarossi) sono utilizzati per i materiali che nei comuni sistemi di saldatura si deformano eccessivamente, quali i film di PET orientato e il tessuto di fibre di HDPE (Tyvek).

11.5.1.3 Sistemi di saldatura a frizione

In questo caso il calore viene generato dall'intensa frizione causata dal movimento forzato di una superficie compressa su un'altra; la resistenza può essere sufficiente a far raggiungere la temperatura di fusione. I sistemi a frizione, ancorché poco utilizzati, potrebbero funzionare con molti materiali diversi e si rivelano particolarmente efficaci per quelli ad alto contenuto di cariche inorganiche. Tra i sistemi di saldatura a frizione sono da includere anche i dispositivi che sfruttano l'energia indotta dagli ultrasuoni. Correnti elettriche ad alta frequenza sono convertite in movimenti meccanici ad alta frequenza, che generano frizione e quindi calore nei punti ove è richiesto. Un'antenna genera vibrazioni a frequenze dell'ordine di alcune decine di kHz, sufficienti a fondere molte materie plastiche e non solo: il sistema di saldatura a ultrasuoni è infatti utilizzato anche per saldare il foglio sottile di alluminio. Sistemi che sfruttano gli ultrasuoni sono stati recentemente implementati in veloci macchine FFS orizzontali per la saldatura longitudinale di molti comuni materiali flessibili per il confezionamento alimentare, conseguendo un consistente risparmio energetico e una significativa riduzione del calore generato sui prodotti alimentari più sensibili alla temperatura.

11.5.1.4 Sistemi di saldatura a induzione

In questa categoria vengono riuniti, per praticità, i sistemi cosiddetti dielettrici, magnetici e, propriamente, a induzione. In generale il fenomeno dell'induzione elettromagnetica si manifesta quando un circuito, percorso da una corrente variabile, induce senza contatto – ma solo per via magnetica – una tensione in un circuito vicino; il campo magnetico generato dal secondo circuito risulta concatenato con quello generato dal primo circuito.

Nei *sistemi di saldatura dielettrici* un campo elettrico oscillante, ad alta frequenza, è usato per portare a fusione polimeri di natura polare, quindi sensibili alle oscillazioni di campo. Le applicazioni più comuni di questo sistema di saldatura riguardano il PVC, mentre le apolari poliolefine non sono assolutamente sensibili a questi sistemi e non si riscaldano minimamente. È lo stesso meccanismo che porta a riscaldamento i liquidi irraggiati con microonde: le molecole polari tendono ad assecondare le oscillazioni del campo elettrico e, nei rapidi movimenti che compiono, generano calore.

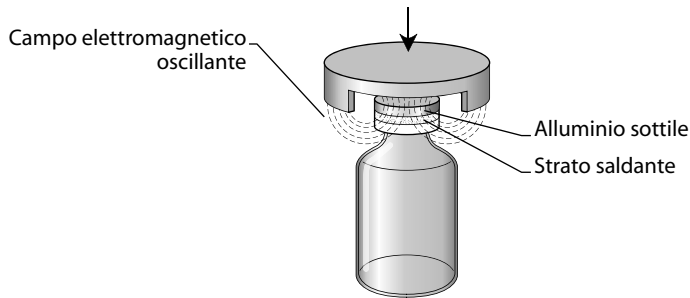


Figura 11.16 Saldatura a induzione di un sigillo di garanzia sull'imboccatura di un flacone.

Nei *sistemi di saldatura magnetici* è un campo magnetico oscillante ad alta frequenza che causa una vibrazione dei materiali magnetici. Le applicazioni di packaging sono rarissime e riguardano lacche e guarnizioni, alle quali vengono aggiunti composti contenenti ferro.

I *sistemi di saldatura a induzione*, propriamente detti, sono quelli con le più numerose e significative applicazioni di food packaging. Le più note riguardano l'adesione di guarnizioni e liner inseriti in accessori di chiusura (figura 11.16). Un intenso campo elettromagnetico alternante viene generato sopra la chiusura, che ha un rivestimento interno con una lacca o uno strato saldatore applicato su un materiale conduttore, in genere un sottile strato di alluminio. Le correnti elettriche che si generano nello strato d'alluminio per effetto del campo elettromagnetico oscillante, riscaldano il metallo fino a portare a fusione lo strato polimerico saldatore sottostante. Il metodo è largamente usato per far aderire guarnizioni e sigilli di garanzia sull'imboccatura di bottiglie e flaconi, sia di vetro sia di plastica.

11.5.1.5 Uso di colle termofusibili, *hot melt*

Per completare il quadro dei sistemi di sigillatura che fanno uso di calore, va segnalato anche l'impiego di colle termofusibili. Polimeri e copolimeri di natura poliolefinica (i più comuni sono copolimeri a base EVA), specifici per l'applicazione, sono depositati per punti o linee sulle zone da congiungere, dando luogo a saldature tenaci. Anche in questi casi, ovviamente, le variabili tempo, temperatura e pressione sono rilevanti per la riuscita. Gli hot melt sono una valida alternativa agli adesivi a freddo, evitando il problema del solvente residuo e riducendo i tempi di adesione, che sono legati a quelli di raffreddamento del polimero adesivo.

11.5.2 Sistemi di adesione a freddo

Molti prodotti alimentari a elevato valore aggiunto, come gelati, derivati del cioccolato e dolci, possono danneggiarsi per il calore generato dai sistemi saldanti delle macchine di confezionamento. In particolare molto prodotto deve essere scartato negli inevitabili tempi di cosiddetto "fermo macchina": quando, per vari motivi, la continuità del processo di confezionamento viene interrotta e i prodotti sostano per alcuni secondi sulle linee di confezionamento. Per tale ragione, fondamentalmente, sono stati introdotti sistemi di adesione/saldatura che non utilizzano il calore ma solo la pressione o riducono al minimo l'energia termica necessaria per congiungere i lembi del materiale. Questi sistemi, conosciuti come *cold*

seal, danno luogo a forze di adesione inferiori e offrono minori garanzie di ermeticità, configurandosi in alcuni casi anche come modalità per dare alle chiusure un plus di pelabilità (vedi anche par. 11.5.3), vale a dire la possibilità di apertura con il minimo sforzo e senza rottura del materiale e, talvolta, di parziale richiudibilità.

Esistono due metodi per realizzare adesioni a freddo: uno fa impiego di solventi in grado di dissolvere il polimero saldante e l'altro utilizza particolari sostanze adesive. In entrambi, il tempo e la pressione sono variabili importanti per la riuscita dell'operazione; in particolare la pressione nel caso degli adesivi, alcuni dei quali sono infatti anche indicati come *pressure sensitive cold seal*.

11.5.2.1 Saldanti a solvente

La distruzione dell'interfaccia e la possibilità di un esteso *entanglement* tra le macromolecole sono affidate all'azione solubilizzante di un solvente anziché a quella fondente del calore. L'applicazione non è molto comune in campo alimentare e presenta non pochi inconvenienti, poiché è indispensabile che dopo la dissoluzione del polimero saldante (peraltro, non è sempre facile individuare un efficace solvente a freddo di questi polimeri) il liquido sia completamente allontanato per migrazione ed evaporazione attraverso la struttura. Un residuo di solvente, infatti, indebolirebbe l'adesione e potrebbe creare difetti organolettici nel prodotto confezionato.

11.5.2.2 Saldanti a freddo

La formulazione più classica di questi particolari sigillanti prevede una sospensione acquosa di gomma naturale (latex) contenente antiossidanti per evitare la rapida degradazione dell'adesivo. Oggi esistono molte formulazioni diverse, contenenti polimeri e copolimeri sintetici (acrilici e vinilici), che aumentano l'adesività del materiale, plastificanti e numerosi altri ingredienti funzionali nella sospensione di latex. La sospensione umida viene applicata sul materiale flessibile da utilizzare solo nelle porzioni di superficie destinate a essere unite nella realizzazione dell'imballaggio, con un'operazione definita "a registro". Ragioni di costo del saldante, ma spesso anche di compatibilità con il prodotto alimentare, giustificano questa complicazione produttiva. Una volta evaporata l'acqua, il cold seal applicato risulterà in grado di aderire tenacemente solo su stesso: forze di coesione e non di adesione sono in gioco nella realizzazione delle giunzioni determinate da queste sostanze, che non dovrebbero quindi chiamarsi adesivi.

Il materiale laccato a registro con i cold seal può essere avvolto in bobina, anche se con un certo grado di impaccamento delle spire del rotolo, e sulle macchine di confezionamento le giunzioni saranno realizzate "a macchina fredda", con una modesta pressione delle zone rivestite dal saldante. La tenacità di queste giunzioni è molto variabile in funzione delle formule utilizzate e della grammatura depositata; anche la pressione esercitata può essere influente, ma non in modo determinante. In effetti, i cold seal sono differenti dagli adesivi *pressure sensitive*, che avendo forze di adesione più alte e permanenti devono essere protetti da un materiale (*release paper*) che ne prevenga l'adesione fino al momento dell'utilizzo finale.

Da qualche tempo si cercano efficienti alternative ai cold seal, che sono molto costosi, problematici nelle applicazioni e hanno determinato qualche caso di reazione allergica. Alcuni promettenti risultati parziali sono stati recentemente ottenuti con lacche saldanti a base di ingredienti naturali.

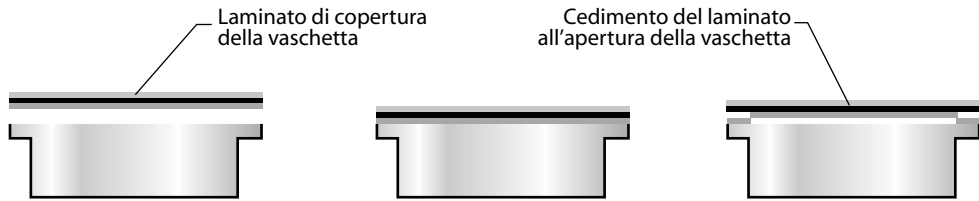


Figura 11.17 Sistema di saldatura pelabile, realizzata grazie all'indebolimento delle forze di adesione tra gli strati di un laminato.

11.5.3 Sistemi di apertura delle saldature

Come qualsiasi accessorio di chiusura, anche le saldature delle confezioni flessibili devono, al momento opportuno, potersi aprire senza difficoltà per il consumatore finale. Esistono molte soluzioni diverse per garantire tale risultato. La soluzione più semplice e classica è inserire una tacca come amplificatore di sforzo (vedi par. 3.3.2.2), che favorisce la lacerazione del materiale o della saldatura. Il posizionamento della o delle tacche sul lato o sul bordo superiore può dipendere anche dalla minore resistenza offerta dal materiale in una direzione o in quella ortogonale. In termini di resistenza, come già sottolineato, le saldature hanno punti di maggiore debolezza in corrispondenza delle pieghe e delle sovrapposizioni; di conseguenza sarà sempre richiesto uno sforzo minore per l'apertura se la saldatura viene sollecitata all'altezza della giunzione longitudinale a pinna (vedi figura 11.12). I risultati più recenti e interessanti in questo campo, tuttavia, riguardano le cosiddette *saldature pelabili* (vedi cap. 6), per le quali esistono numerosi brevetti diversi che vanno a interessare, in modo particolare, le chiusure delle vaschette, o dei corpi cavi in generale, realizzate termosaldando un film sul bordo della confezione.

Un metodo per realizzare un sigillo pelabile consiste nel disperdere finemente nel polimero saldante una resina diversa con temperatura di fusione più alta, che agirà interrompendo la continuità della saldatura e determinerà un modesto sforzo di apertura, senza rottura della busta o del coperchio della vaschetta. Un secondo metodo consiste nell'indebolire le forze di adesione tra lo strato saldante e quello sovrastante in una struttura multistrato. Al momento dell'apertura, esercitando un'azione di strappo, si determinerà una delaminazione del multistrato che porterà a rottura anche lo strato saldante in un punto prossimo alla saldatura (figura 11.17). Un terzo sistema impiegato per produrre saldature pelabili prevede l'utilizzo di due saldanti diversi sulle superfici da congiungere; anche in questo caso si determina una saldatura poco resistente, che si apre senza rottura del film.

In ogni caso, è opportuno segnalare che queste chiusure facilmente rimuovibili non sono quasi mai garanzia di lunghe shelf life e che nei casi in cui si debba optare per conservazioni molto estese e garanzie elevate di inviolabilità è sicuramente consigliabile una saldatura tenace di tipo tradizionale, sacrificando la praticità d'uso alla sicurezza del prodotto.

11.5.4 Valutazione dell'efficienza delle saldature

Nelle premesse di questo paragrafo è stata più volte sottolineata l'importanza che l'operazione di saldatura riveste per la sicurezza dei prodotti confezionati in imballaggi flessibili e non sorprenderà che per valutarne l'efficienza siano da tempo in uso molti sistemi differenti. La

garanzia di integrità ed ermeticità delle confezioni flessibili è un obiettivo particolarmente importante per i prodotti alimentari più deperibili e quando si impiegano atmosfere protettive o condizionamenti sottovuoto; in questi casi la tendenza è sviluppare sistemi che possano valutare l'efficienza delle saldature e l'assenza di microfori direttamente sulla linea di confezionamento e su tutta la produzione. Di seguito sono brevemente descritti i principali (e anche molto differenti) sistemi in uso per verificare l'integrità delle confezioni flessibili e l'efficienza delle saldature.

11.5.4.1 Test di trazione

Il sistema maggiormente diffuso e impiegato per caratterizzare una saldatura effettuata su un imballaggio flessibile consiste nel sottoporre la superficie di saldatura a un test di resistenza alla trazione (vedi par. 3.3.2.1). Tra le diverse procedure standardizzate per effettuare questo test, quelle della ASTM sono le più utilizzate. Il provino è ritagliato dalla saldatura e sollecitato in trazione come mostrato nella figura 11.18a, registrando il massimo valore di forza prima della rottura, che viene rapportato alla larghezza del provino; il massimo valore di N cm^{-1} registrato è assunto, convenzionalmente, come resistenza della saldatura e valori pari o superiori a $2,5\text{-}3 \text{ N cm}^{-1}$ sono normalmente ritenuti soddisfacenti. Ciò che si misura non è propriamente la resistenza della saldatura effettuata, quanto il cedimento del materiale saldato. Valutazioni meccaniche più accurate sono ovviamente possibili, ma la tendenza è quella di determinare empiricamente parametri che possano riferirsi concretamente alle reali condizioni d'uso e di impiego.

11.5.4.2 Test di scoppio e prove analoghe

La confezione sigillata viene gonfiata introducendovi aria fino a determinarne l'apertura o la rottura. Un ago, collegato a una bombola d'aria compressa, è introdotto nella confezione attraverso un setto di gomma siliconica incollato sulla busta, che viene mantenuta tra due superfici piane rigide, come mostra la figura 11.18b. In questo dispositivo la pressione determinata dall'aria introdotta sollecita dall'interno le saldature, portandole a distaccarsi. Una variante di questi sistemi prevede che la confezione sia messa in pressione, registrando successivamente

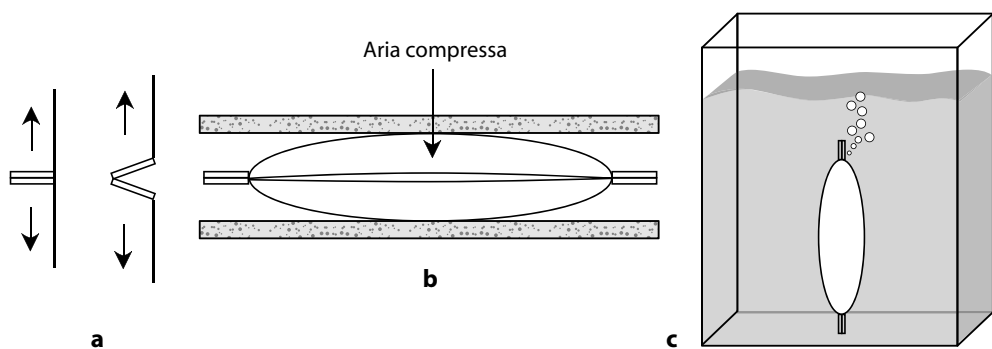


Figura 11.18 Provino di saldatura sottoposto al test di trazione (a); confezione flessibile sottoposta al test di scoppio (b); confezione flessibile sottoposta al bubble test (c).

l'evoluzione del valore nel tempo; la riduzione della pressione sarà molto rapida in caso di saldature difettose e molto lenta se invece dovuta a permeazione attraverso le pareti integre.

In alternativa, la confezione flessibile può essere mantenuta sott'acqua per osservare la fuoriuscita di bolle d'aria dai difetti di integrità (*bubble test*, figura 11.18c). Nel *bubble test* l'imballaggio flessibile può essere preventivamente gonfiato oppure, in alternativa, sottoposto a valori crescenti di depressione per accelerare il fenomeno e sollecitare prudenzialmente le saldature.

11.5.4.3 Metodi non distruttivi

Per analizzare l'efficienza delle saldature, sono stati proposti sistemi complessi e sofisticati di uso molto limitato, ma con prestazioni estremamente elevate. Si può ricorrere all'analisi di immagini rilevate mediante sistemi a ultrasuoni, a risonanza magnetica e per mezzo di microscopi ottici ed elettronici. Radiazioni IR, laser e raggi X sono stati proposti per ricercare difetti nelle confezioni flessibili. Nel caso di prodotti in atmosfera modificata, sono stati proposti sensori di CO₂ molto sensibili e rapidi, che possono rivelarne la fuoriuscita da un qualsiasi difetto di continuità dell'imballaggio. Sensori specifici all'elio e all'idrogeno sono stati proposti per il controllo in linea, previa additivazione di piccolissime quantità di questi gas alle atmosfere interne.

11.5.4.4 Test di penetrazione

Sulle confezioni flessibili possono essere effettuati, a campione, test di abuso, distruttivi, che danno indicazioni sull'efficienza delle saldature e sull'integrità degli imballaggi. In queste prove si può anche seguire la diffusione di un colorante addizionato di un tensioattivo e introdotto nella confezione. Osservazioni microscopiche, in un tempo medio lungo, possono mettere in evidenza la diffusione del colorante lungo canali presenti nelle saldature.

Un test analogo consente di valutare la penetrazione di microrganismi attraverso difetti delle saldature. Sulla confezione da testare si spruzza un aerosol contenente *Enterobacter aerogenes* (per alimenti con pH >5,0) o *Lactobacillus cellobiosis* (per pH <5,0); dopo adeguata incubazione, la presenza di difetti è rivelata dalla comparsa di inequivocabili segni di proliferazione microbica all'interno delle confezioni. Con questi metodi possono essere evidenziate discontinuità anche inferiori a 10 µm di diametro.

11.5.4.5 Tenuta a caldo, hot tack

La tenuta a caldo è definita come la capacità di una saldatura di resistere a una sollecitazione meccanica, quando il materiale saldante è ancora prossimo alla temperatura raggiunta per la saldatura. È una proprietà molto importante per le macchine FFS e in particolare, come è già stato sottolineato, per quelle verticali. Viene misurata mediante test di trazione condotti a temperature controllate in appositi dispositivi, che operano secondo le norme che oggi disciplinano questo tipo di determinazione. Le curve forza verso temperatura che si raccolgono con questi test hanno la stessa forma di quelle ottenute nei test di resistenza (vedi figura 11.15), ma le forze in gioco sono decisamente inferiori in quanto misurate sulla saldatura ancora calda. Alcuni polimeri mostrano una tenuta a caldo decisamente migliore di altri. È il caso degli ionomeri (par. 8.4); queste poliolefine modificate, infatti, contenendo nelle loro macromolecole anche legami di tipo ionico, sono in grado di dare saldature tenaci anche ad alte temperature.

Una condizione che influenza la forza di una saldatura, al pari della temperatura, è la presenza di unto o polveri. È ovviamente molto verosimile che, durante il funzionamento di una macchina di confezionamento di prodotti alimentari, la superficie destinata alla saldatura si imbratti o si impolveri per la presenza dell'alimento, rendendo più problematica o più discontinua la distruzione dell'interfaccia e l'interazione tra gli strati saldanti. Così come viene testata l'efficienza delle saldature ad alta temperatura, con procedure standardizzate si valuta la capacità di un materiale saldante di tenere anche in presenza di contaminanti.

Gli esercizi di autovalutazione di questo capitolo si trovano a pagina 524

Bibliografia

- ASTM (2007) *ASTM Packaging Standards and Related Technical Material: 7th Edition*. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Bardsley RF (1986) Form Fill Seal, Horizontal. In: Bakker M (ed) *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*. John Wiley & Sons, New York, pp. 364-367.
- Bentley DJ Jr (2006) *About Cold Seal Adhesives. Paper, Film and Foil Converter* (http://pffc-online.com/mag/cold_seal_adhesives_0106/).
- Farris S, Piergiovanni L, Ronchi G, Rocca R (2008) *Edible matrices and relevant applications and preparation method*. International Patent WO 2008/075396 A1.
- Iascone B, Iascone P (2008) *Imballaggio in cifre. Consuntivo generale 2007 dell'Industria italiana dell'Imballaggio*. Istituto Italiano Imballaggio, Milano.
- Lee DS, Yam KL, Piergiovanni L (2008) *Food Packaging Science and Technology*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 313-353.
- Moyer GR (1986) Form Fill Seal, Vertical. In: Bakker M (ed) *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*. John Wiley & Sons, New York, pp. 367-369.
- Paine FA, Paine HY (1992) *A Handbook of food packaging* (2nd ed). Blackie Academic & Professional, London, pp. 97-166.
- Selke SEM, Culter JD, Hernandez RJ (2004) *Plastics Packaging* (2nd ed). Carl Hanser Verlag, Munich, pp. 180-191.
- Young WE (1986) Sealing Heat. In: Bakker M (ed) *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*. John Wiley & Sons, New York, pp. 574-578.

Capitolo 12

Operazioni di riempimento

12.1 Introduzione

L'operazione di riempimento è di fondamentale importanza nel ciclo di produzione e confezionamento dei prodotti alimentari, poiché da essa dipendono in buona misura la stabilità e la conservazione del prodotto confezionato. Tale fase richiede non solo massima precisione e affidabilità, senza interruzioni e perdite di produzione, ma anche garanzia di igienicità. Non si tratta di un'operazione semplice: le macchine destinate al riempimento, infatti, non possono essere considerate unità indipendenti, perché fanno parte di un sistema di componenti interconnessi che devono essere sincronizzati con esattezza. La stazione di riempimento è generalmente considerata la fase più critica della linea: le macchine che precedono la riempitrice sono programmate per lavorare a una velocità teorica superiore a quella della riempitrice stessa, in modo tale che quest'ultima non si trovi mai priva di contenitori. Allo stesso modo, le macchine successive alla stazione di riempimento devono essere più veloci di questa, per allontanare rapidamente i contenitori pieni senza creare problemi di accumulo.

Nella valutazione dell'efficienza di un impianto di riempimento la velocità e la sincronizzazione delle operazioni a monte e a valle non sono tutto: altri fattori rilevanti sono la produzione oraria – strettamente correlata al mantenimento di basse percentuali di scarti – e la flessibilità in fatto di formati e volumi, ossia la possibilità di trattare un'ampia gamma di prodotti con la medesima riempitrice, che in questo modo viene sfruttata al massimo.

L'accuratezza nel riempimento è un ulteriore parametro di cui tener conto nella scelta dell'impianto. Riempimenti al di sotto dei volumi o dei livelli predefiniti possono condurre a problemi di ordine legale, mentre i costi aggiuntivi connessi al riempimento eccessivo dei contenitori incidono senza dubbio sull'economia del processo. L'accuratezza dell'operazione può essere espressa in termini di riempimento medio e di deviazione standard. Assumendo che il riempimento sia descritto da una funzione di distribuzione normale, si impone che il 99,73% dei contenitori stia entro i limiti di 3 deviazioni standard dal valore medio del peso o del volume di riempimento. Il peso di riempimento medio è impostato a un valore al di sopra di tre deviazioni standard rispetto al peso dichiarato in etichetta (figura 12.1): in questo modo meno dello 0,13% delle confezioni avrà la probabilità di avere un riempimento inferiore al valore dichiarato in etichetta. Quanto più accurato è il sistema di riempimento, tanto minore è la deviazione standard e tanto più il riempimento effettivo si avvicina al riempimento dichiarato, evitando problemi di ordine legale.

Le macchine riempitrici hanno generalmente uno sviluppo orizzontale lineare o circolare, a seconda della tipologia di prodotto. Nel primo caso, le riempitrici trasportano i contenito-

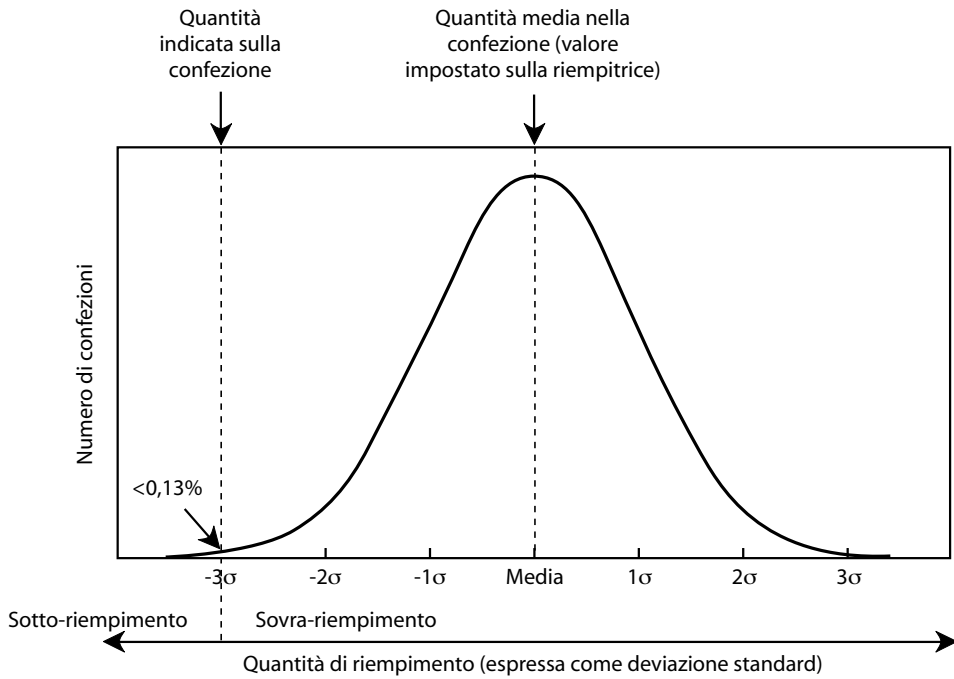


Figura 12.1 Funzione di distribuzione gaussiana del riempimento.

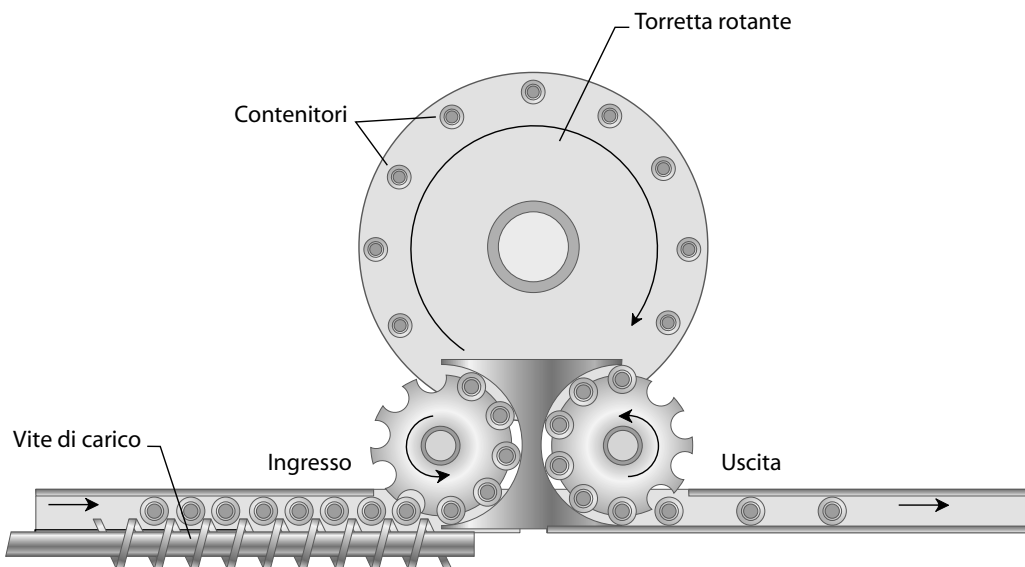


Figura 12.2 Schema di impianto di riempimento rotativo (vista dall'alto).

ri in corrispondenza delle teste di riempimento, che si possono spostare contemporaneamente al contenitore per ottenere un riempimento continuo. Più frequentemente, invece, le teste di riempimento si muovono con moto intermittente, con velocità operative che raggiungono le 150 unità per minuto. Il numero delle stazioni di riempimento o delle valvole può essere aumentato per incrementare la velocità di produzione. Le macchine più complesse sono dotate di trasportatori a doppia alimentazione, con teste di riempimento che si alternano tra le due; in questo modo la riempitrice può lavorare su una linea di alimentazione, mentre sull'altra si trasportano i contenitori.

Le macchine riempitrici con sviluppo circolare trasportano il contenitore fino a una torretta rotante in cui le valvole di riempimento lavorano sul contenitore in movimento (figura 12.2). I contenitori sono trasportati attraverso una vite di distribuzione temporizzata che alimenta la ruota a stella e permette l'inserimento del contenitore nella torretta di riempimento. Una volta pieni, i contenitori vengono scaricati – grazie a una ruota a stella di uscita – su un nastro trasportatore posto sul lato opposto. La velocità di funzionamento delle riempitrici rotative è più elevata rispetto a quella delle macchine che lavorano a moti intermittenti, ma è possibile regolare e aumentare tale parametro in funzione del diametro della torretta, del numero di valvole e delle dimensioni del contenitore.

La scelta di un sistema di riempimento deve essere effettuata anche sulla base delle caratteristiche dell'alimento e della tipologia di confezionamento. I prodotti alimentari sono infatti molto eterogenei e, per quanto concerne l'operazione di riempimento, si è soliti suddividere gli impianti a seconda che siano dedicati a prodotti solidi o liquidi, tenendo però anche in considerazione fattori tra loro molto diversi, come l'umidità, la densità, la capacità di agglomerarsi, la viscosità, il grado di carbonatazione e la presenza di più ingredienti. I prodotti secchi, per esempio, comprendono alimenti con dimensioni e caratteristiche diverse: polveri di diversa granulometria, densità e con diversa predisposizione ad agglomerarsi; alimenti (come gli snack e i cereali per la colazione) che, essendo granulari e fragili, devono essere movimentati con cautela ecc. Per questa categoria di prodotti i sistemi di riempimento sono di norma basati sul volume, sul peso oppure sul conteggio.

Anche tra i prodotti liquidi è possibile, in realtà, fare differenziazioni per individuare il miglior sistema di riempimento. I liquidi, infatti, comprendono prodotti a bassa, media e alta viscosità e il sistema di riempimento non potrà prescindere da fattori quali temperatura, tensione superficiale, tendenza a trascinare aria e a formare schiuma. Le bevande carbonatate o gasate come i soft drink richiedono invece sistemi di riempimento che consentano di modulare la pressione di CO₂ aggiunta evitando l'eccesso di schiuma. Solitamente per bevande piatte (non gasate) si utilizzano riempitrici a livello costante, mentre per quelle gasate sono preferibili macchine funzionanti a contropressione (isobariche).

Altri prodotti sono costituiti da una miscela di più ingredienti: le conserve vegetali, per esempio, contengono verdure in un liquido di governo; le zuppe istantanee contengono pasta, verdure essiccate e condimenti liofilizzati. Tali costituenti, avendo densità e geometrie differenti, tendono a separarsi; di conseguenza, la preparazione del prodotto finale richiede stazioni di riempimento separate per ogni ingrediente.

Come accennato, anche la tipologia di contenitore può influenzare la scelta dell'impianto di riempimento. Contenitori rigidi in vetro o in metallo possono essere riempiti mediante applicazione di alte pressioni o di vuoto, perché in grado di resistere a sforzi sull'imboccatura e sulle pareti laterali durante il riempimento e il trasporto. Al contrario, i contenitori semirigidi (per esempio, le bottiglie di plastica stampate per soffiaggio) non possono sostenere gli stessi sforzi di quelli rigidi; per tale motivo, i livelli di pressione e di vuoto durante le fasi di riempimento devono essere opportunamente controllati. Nel caso di bottiglie in PET la fase

di riempimento può essere caratterizzata da un monoblocco di soffiaggio e riempimento, che inizia la lavorazione a partire dalle preforme delle bottiglie, oppure da una riempitrice preceduta da una stazione di alimentazione delle bottiglie. Gli imballaggi flessibili (buste, sacchetti ecc.) nel corso del riempimento non mantengono le loro dimensioni e devono, pertanto, essere trattieneuti da sistemi di fissaggio; per tali imballaggi, inoltre, che non possono essere riempiti fino a un livello specificato, sembra più indicato l'impiego di riempitrici volumetriche a pistone che spingono il prodotto nel contenitore.

12.2 Riempimento con liquidi e prodotti alimentari umidi

Nella scelta dell'impianto di riempimento per liquidi e prodotti a umidità elevata, è fondamentale la conoscenza della viscosità. Bevande come acque, vini, aceti e soft drink hanno valori di viscosità molto bassi, compresi tra 1 e 10 centipoise (cp); gli oli vegetali e alcune salse presentano valori di viscosità medi (10-2000 cp); preparazioni alimentari come ketchup e maionese sono molto viscosi, avendo valori superiori a 2000 cp. A seconda degli ingredienti, anche prodotti semiliquidi possono avere valori di viscosità superiori a 10000 cp ed essere, quindi, definiti semisolidi o pastosi. È importante ricordare che la viscosità si modifica con la temperatura e che questa può variare nel corso delle operazioni che precedono il riempimento, come nel caso degli oli vegetali e delle salse a base di pomodoro.

Un altro fattore di rilievo è il livello di carbonatazione delle bevande, che può variare da valori di 1,5 volumi per alcuni soft drink a base di limone a 5 volumi per altri soft drink. È utile sapere che un volume di CO₂ disciolta corrisponde a circa 2 g L⁻¹ e produce la pressione di 1 atmosfera a temperatura ambiente. Infine, particolari accorgimenti devono essere adottati in tutti i casi in cui sia richiesto un riempimento asettico (per opportuni approfondimenti, vedi il capitolo 13).

Vi sono diverse modalità di classificazione dei metodi di riempimento per i prodotti liquidi e per quelli a umidità elevata. La più diffusa prevede la suddivisione in due grandi categorie: sistemi nei quali una guarnizione a tenuta (definita anche anello di tenuta) è applicata al dispositivo di riempimento e quelli in cui il contenitore è lasciato aperto all'atmosfera durante il riempimento. Per tali prodotti è poi possibile distinguere due modalità di riempimento: a volume costante, che consente di immettere nei contenitori una quantità di liquido determinato, indipendentemente dal volume del contenitore, e a livello costante, che provvede a introdurre nel contenitore il prodotto fino a un livello di riempimento fisso, anche se i contenitori presentano leggere variazioni di volume. L'operazione di riempimento può avvenire dall'alto o dal basso. Nel primo caso si realizza inserendo l'ugello nel collo del contenitore fino al livello di riempimento desiderato e facendo cadere il prodotto direttamente sul fondo oppure indirizzando il liquido verso i lati, in modo che scorra sulle pareti con il minimo di turbolenza e ingresso di aria. Nel metodo di riempimento dal basso la cannula viene inserita fino al fondo del contenitore, facendola poi salire gradualmente man mano che avviene il riempimento. In questo modo si riduce la formazione di schiuma, si minimizza l'ingresso di aria nel prodotto, si eliminano le bolle d'aria nei prodotti semisolidi e si evita la perdita o la riduzione delle sostanze volatili.

12.2.1 Riempimento a livello predeterminato

I contenitori possono avere volumi leggermente diversi a causa di variazioni dello spessore delle pareti; di conseguenza, se i contenitori venissero riempiti a volume costante, i livelli

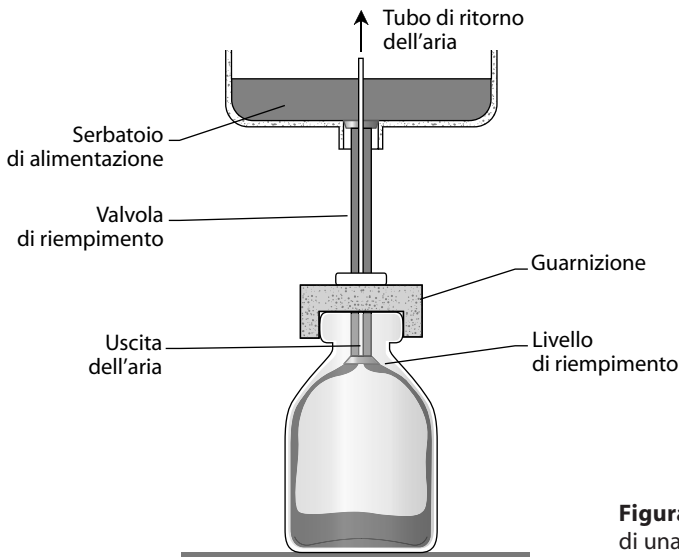


Figura 12.3 Schema di funzionamento di una riempitrice per gravità.

dell'altezza di riempimento varierebbero di contenitore in contenitore. Il riempimento a livello predeterminato consente di ovviare a questo inconveniente e può essere realizzato secondo diversi principi:

- per gravità (a pressione atmosferica, sottovuoto, in pressione);
- sottovuoto;
- in pressione;
- per misurazione di livello.

Il dosaggio e riempimento per gravità semplice (figura 12.3) prevede che il prodotto scorra da un serbatoio di alimentazione attraverso una valvola che viene azionata dalla bottiglia quando viene a trovarsi sotto la stazione di riempimento. L'aria contenuta nel contenitore fuoriesce attraverso un tubo di sfiato, la cui estremità inferiore è impostata sul livello di riempimento desiderato mentre quella superiore finisce all'aria aperta, al di sopra del livello del liquido nel tank di alimentazione. Quando il livello del liquido nel contenitore raggiunge l'estremità inferiore del tubo, l'aria non può più uscire e il travaso si arresta. A questo punto il contenitore si avvia verso la fase di chiusura. È un sistema semplice e di facile manutenzione, molto utilizzato per le bevande non carbonatate e per gli oli. L'areazione è ridotta al minimo e il dosaggio che si ottiene è accurato.

Il riempimento per gravità può essere anche realizzato sottovuoto o in pressione. Impo- nendo una sovrappressione in testa al prodotto oppure creando il vuoto all'interno del contenitore, è anche possibile accelerare o controllare il flusso di gravità. L'equazione di Hagen-Poiseuille espressa per i fluidi newtoniani con flussi di tipo laminare (eq. 12.1) e per quelli con flussi turbolenti (eq. 12.2) spiega tale comportamento.

$$\dot{V} = \frac{\pi \Delta p D^4}{128 \mu L} \quad (12.1)$$

$$\dot{V} = \sqrt{\frac{\pi^2 \Delta p D^5}{32 \rho f L}} \quad (12.2)$$

dove:

\dot{V} ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) = velocità di riempimento volumetrico;

p = differenza di pressione (Pa);

D = diametro del tubo (m);

μ = viscosità (Pa s);

L = lunghezza del tubo (m);

ρ = densità (kg m^{-3});

f = fattore di frizione di Fanning che dipende dalla velocità di flusso.

Dalle equazioni si evince che la velocità di flusso nel tubo di riempimento è proporzionale alla differenza di pressione attraverso la lunghezza del tubo, nel caso di flussi laminari a bassa velocità, e alla radice quadrata della differenza di pressione, nel caso di flussi turbolenti. Impostando alte differenze di pressione o aumentando il diametro del tubo è possibile incrementare la velocità di riempimento.

Il sistema di *riempimento per gravità sottovuoto* (figura 12.4) è simile a quello per gravità semplice, ma l'estremità superiore del tubo di sfiato anziché terminare all'aria aperta comunica con un serbatoio mantenuto in leggera depressione (0,05-1,15 bar al di sotto della pressione atmosferica). Questa depressione viene estesa anche all'interno del contenitore, non appena il collo viene sigillato con un'apposita guarnizione a tenuta. Nel contenitore il prodotto in eccesso viene poi risucchiato, impedendo così che superi il livello di riempimento. Tale riempitrice è adatta a liquidi viscosi e piatti ed è largamente utilizzata per l'imbotigliamento di vini e liquori, poiché evita perdite di aromi e di alcol. I contenitori in vetro

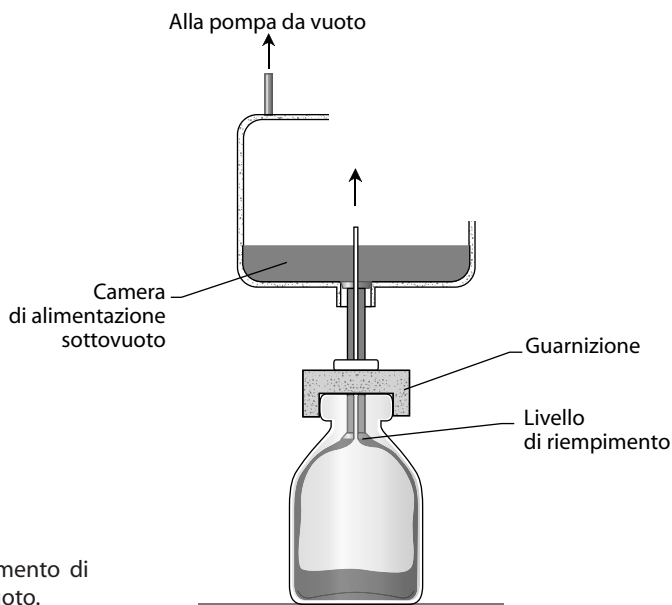


Figura 12.4 Schema di funzionamento di una riempitrice per gravità sottovuoto.

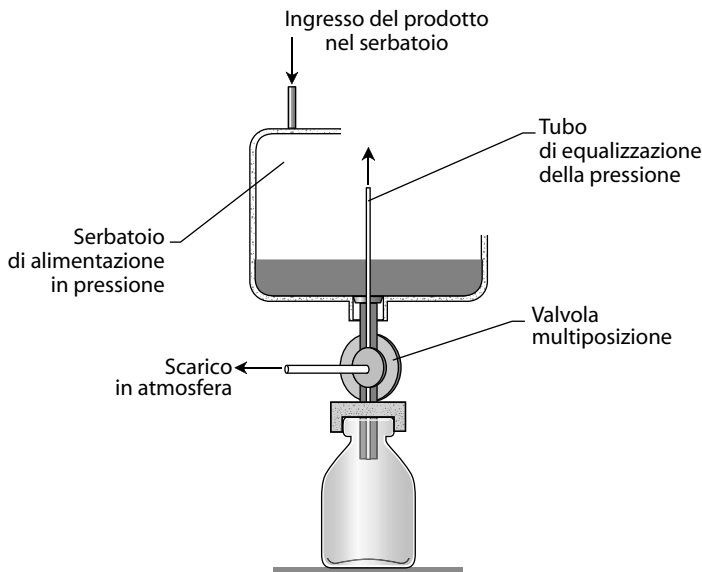


Figura 12.5 Schema di funzionamento di una riempitrice per gravità in pressione.

non presentano particolari problemi con questo sistema di riempimento; al contrario, nei contenitori in materiale plastico, il collasso o la deformazione causata dal vuoto può rendere difficile o addirittura impossibile il riempimento a livello predeterminato. Sistemi a vuoto pulsato sono talvolta impiegati per fare in modo che le sottili pareti dei contenitori si flettano verso l'interno e verso l'esterno, favorendo il movimento verso lo sfiato dell'eventuale schiuma.

Il *riempimento per gravità in pressione* viene utilizzato principalmente per le bevande gassate (figura 12.5); infatti, all'atto del riempimento questi liquidi sono mantenuti a una temperatura bassa (in genere vicina a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$) e sotto pressione per garantire una perdita minima di gas addizionato ed eliminare la schiuma. Anche in questo caso la forza che determina lo scorrimento del liquido è la gravità, ma il liquido passa da un serbatoio raffreddato e pressurizzato con CO_2 alla testa di riempimento. La pressione nel tank di alimentazione è mantenuta intorno a valori compresi tra 1 e 8 bar. Quando il contenitore è ancorato ermeticamente al sistema di riempimento, mediante un'opportuna guarnizione, un sistema di valvole multiposizione si apre per permettere alla CO_2 di esercitare un'uguale pressione nel contenitore e nel tank di alimentazione; in questo modo il liquido scorre liberamente come nel riempimento per gravità. Quando il liquido raggiunge il livello desiderato, una valvola di controllo arresta il processo di riempimento. Al termine dell'operazione, la valvola di equalizzazione della pressione viene chiusa, mentre si apre un rubinetto che consente alla pressione del contenitore di scendere fino al livello della pressione atmosferica. Recentemente sono stati sviluppati sensori per contatto o a conduttività per controllare in modo accurato il livello di riempimento.

Anche questo tipo di riempimento può arrecare danni ai contenitori in plastica, poiché lo stress provocato dalla valvola di riempimento non assicura il mantenimento del volume di riempimento richiesto per raggiungere il livello predeterminato; per ovviare a questo incon-

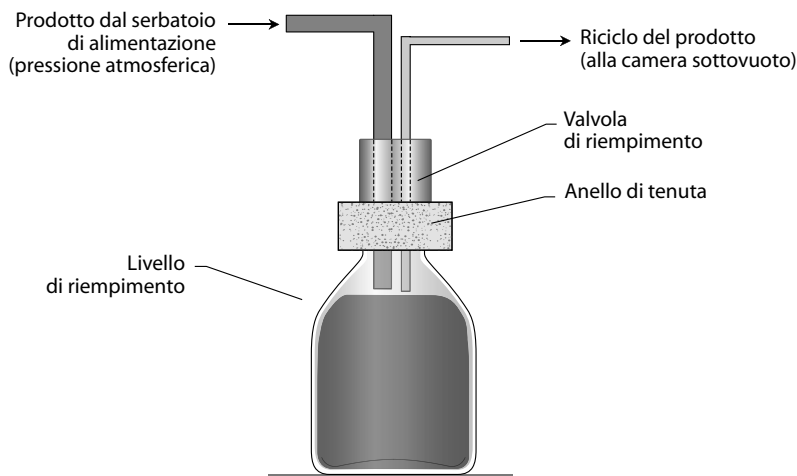


Figura 12.6 Schema di funzionamento di una riempitrice sottovuoto.

veniente, le riempitrici moderne per le bottiglie in PET utilizzano un anello di tenuta sul contenitore. Allo stesso modo è necessario tenere sotto stretto controllo la pressione di CO_2 nella bottiglia durante il riempimento perché valori troppo alti potrebbero causare una temporanea espansione del contenitore, con conseguente riduzione dell'accuratezza di riempimento. Infine, per ridurre la concentrazione di ossigeno residuo all'interno dei contenitori, le moderne riempitrici prevedono singole o doppie pre-evacuazioni dell'aria; in tal modo viene mantenuta la qualità delle bevande carbonatate sensibili all'ossigeno.

Il *riempimento sottovuoto* prevede l'applicazione preliminare di alto vuoto (generalmente 0,85 o 0,95 bar al di sotto della pressione atmosferica) all'interno dei contenitori (figura 12.6). Il tank di alimentazione viene invece mantenuto a pressione atmosferica. Il vuoto viene realizzato dopo aver inserito sul collo del contenitore l'ugello formato dal tubo di riempimento e dal circuito del vuoto che termina in una camera sottovuoto. L'ugello viene sigillato con un anello. Il vuoto creato nel contenitore richiama il liquido dal tank di alimentazione fino a quando il liquido che sale blocca la valvola di riempimento posta al di sopra dell'anello a tenuta. Il prodotto in eccesso viene risucchiato nella camera sottovuoto, impedendo così il superamento del livello di riempimento, e poi inviato tramite pompe al tank di alimentazione. Il riempimento sottovuoto è più veloce di quello per gravità e previene la rottura dei contenitori in fase di riempimento.

Tuttavia, questi sistemi si possono applicare esclusivamente a contenitori rigidi con riempimento a livello costante. Questo tipo di riempimento può essere utilizzato per introdurre liquidi in contenitori di vetro che già contengono ingredienti solidi (per esempio conserve di frutta). Tale metodo consente, inoltre, di allontanare l'aria intrappolata nelle porzioni di frutta o di altri ingredienti solidi.

Nel *riempimento in pressione* una pompa inietta il prodotto in pressione fino al raggiungimento dell'apertura inferiore del tubo di sfiato; il prodotto passa attraverso la valvola di riempimento che è sigillata sull'apertura del contenitore. Come nel riempimento sottovuoto, il liquido in eccesso viene fatto ricircolare e inviato nuovamente al tank di alimentazione. Questo sistema di alimentazione è utile per prodotti come le bevande alcoliche e i succhi che

vengono confezionati a caldo. In questi casi, infatti, il riempimento sottovuoto non si può applicare, poiché è necessario mantenere costante la composizione o lo stato liquido senza fenomeni di ebollizione. È un sistema frequentemente impiegato per le bevande leggermente carbonatate e per i prodotti viscosi che richiedono la minima agitazione.

Le *riempitrici per misurazione di livello* rilevano il livello del liquido per mezzo di flussi d'aria a pressioni ultra basse. Poiché non è necessario applicare al contenitore la guarnizione di tenuta, questo sistema di riempimento è il più adatto per i contenitori rigidi e per quelli in plastica. A livello dell'ugello di riempimento è inserito un tubo che genera un flusso d'aria parallelo all'ugello stesso. Quando arriva al livello desiderato, il liquido blocca il flusso d'aria e la contropressione attiva un sistema di controllo che blocca il flusso di liquido nel contenitore. Per evitare errori di riempimento, sarebbe opportuno lavorare con liquidi privi di schiuma, che potrebbe attivare il sistema di arresto. Diversi tipi di sensori possono essere utilizzati per la rilevazione del livello; i più diffusi sono quelli elettronici o transonici, mentre quelle ottici sono impiegati per il riempimento di bottiglie trasparenti.

12.2.2 Riempimento a volume predeterminato

I sistemi a volume predeterminato prevedono l'impiego di accurati dispositivi di misurazione del volume all'atto del riempimento. Tali impianti sono dotati di un cilindro munito di stantuffo e di una valvola. Il ciclo di riempimento comprende una corsa di aspirazione e una di scarico. Durante la corsa di aspirazione il pistone sale e preleva una quantità nota di prodotto dal tank di alimentazione attraverso una valvola rotativa che, ruotando, chiude l'apertura del serbatoio e spinge il prodotto nel condotto di riempimento (figura 12.7). Questo sistema è generalmente utilizzato per prodotti viscosi e pastosi, come miele, burro di arachidi e marmellate, ma trova applicazione anche per liquidi scorrevoli come i succhi di frutta.

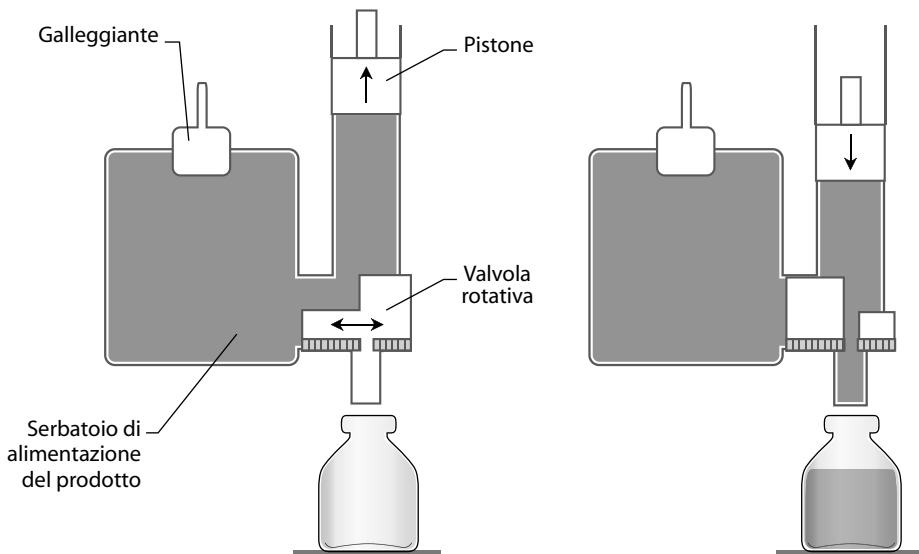


Figura 12.7 Schema di funzionamento di una riempitrice volumetrica a pistone.

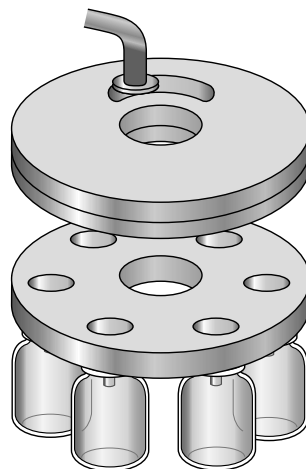


Figura 12.8 Riempitrice volumetrica a tempo.

Le *riempitrici volumetriche a diaframma* (o a membrana) lavorano con camere pre-misurate simili a quelle utilizzate nelle riempitrici a pistone, con la differenza che il ciclo di aspirazione e quello di scarico avvengono grazie a una membrana pressurizzata. L'utilizzo di tale membrana evita la necessità di tenuta tra il pistone e il cilindro. Mediante il movimento verso l'alto della membrana, il prodotto viene richiamato dal tank di alimentazione pressurizzato e caricato nella camera di dosaggio cilindrica. Quando la membrana si muove verso il basso, si apre un sistema di valvole che consente di scaricare il prodotto nel contenitore. Il volume di riempimento può essere controllato mediante cilindri volumetrici, sonde di livello transoniche o magneti che incorporano galleggianti. Si tratta di impianti flessibili, poiché regolando il movimento della membrana si possono ottenere quantità diverse di prodotto.

Le *riempitrici volumetriche a coppa* trasferiscono il prodotto liquido in una coppa di volume noto e, attraverso un tubo di riempimento, lo inviano al contenitore. Si tratta di sistemi semplici ed economici, utilizzati principalmente per liquidi a bassa viscosità.

Le *riempitrici volumetriche a tempo* controllano il volume attraverso il tempo necessario per attraversare il tubo di riempimento (figura 12.8). L'alimento liquido in pressione è fatto fluire nel contenitore attraverso una fessura circolare praticata in un disco fisso posto a contatto con un disco girevole; il disco girevole è dotato di cavità calibrate e orifizi di uscita collocati al di sopra delle confezioni da riempire. Il volume di prodotto dosato è determinato dal tempo durante il quale la fessura del disco fisso si troverà in corrispondenza con l'orifizio di uscita. Per ottenere un accurato riempimento, la pressione al di sopra del liquido nel tank di alimentazione dovrebbe essere mantenuta costante; tuttavia, grazie a controlli con microprocessori, è possibile lavorare anche con minime variazioni di pressione. Questa tecnica è adatta per prodotti pastosi e per il riempimento di buste flessibili.

12.3 Riempimento con alimenti solidi

Il riempimento con prodotti solidi viene realizzato con tecniche basate sul conteggio, sul volume o sul peso del prodotto. Il sistema ottimale viene scelto essenzialmente in funzione della natura dei prodotti secchi; questi possono essere contati individualmente o presentarsi

come polveri libere o aggregate, fiocchi fragili, granuli appiccicosi eccetera. I prodotti secchi come le polveri libere o i granuli si versano facilmente e cadono per gravità formando un cono appiattito quando si accumulano su una superficie piana. Hanno generalmente una densità consistente e comprendono riso, popcorn, zucchero, caffè, nocciole ecc. Altri prodotti in polvere, invece, non fluiscono facilmente per gravità e spesso causano ostruzioni in corrispondenza dei passaggi e delle aperture; se lasciati cadere su una superficie piana, formano coni con angoli di deposizione ripidi. Nelle fasi di riempimento, tali prodotti devono essere aiutati da dispositivi ausiliari per ridurne la tendenza ad agglomerarsi e a intrappolare aria. Un esempio di tali prodotti è la farina. Non è raro, poi, che alcune polveri caratterizzate da densità non omogenea tendano ad agglomerarsi quando assorbono umidità.

Qualunque sia la natura del prodotto alimentare, alcune proprietà – quali densità, capacità di fluire e dimensione delle particelle – dovrebbero essere ottimizzate per ottenere le migliori prestazioni dall'operazione di riempimento. Per confezionare prodotti di una certa consistenza e compattezza possono essere utilizzati sistemi di riempimento con vibrazioni ad alta frequenza e shock meccanici.

Di seguito sono descritti i principali sistemi di riempimento per prodotti solidi, basati prevalentemente, come si è detto, sulla natura del prodotto stesso.

12.3.1 Riempimento per conteggio

Le confezioni per prodotti singoli (come caramelle e noccioline) sono spesso riempite per conteggio. Esistono diversi sistemi di questo tipo, ma i più diffusi sono i contatori elettronici e quelli a disco forato, utili per misurare il numero esatto di pezzi da inserire nelle confezioni. I contatori elettronici sono caratterizzati dalla presenza di dispositivi ottici o non ottici: i primi contano le singole unità rilevando al loro passaggio l'interruzione della luce emessa da uno specifico dispositivo (figura 12.9), mentre i dispositivi non ottici contano i pezzi attraverso meccanismi di contatto meccanico o elettrico. Nei sistemi di conteggio a disco forato l'articolo da contare passa per gravità attraverso un disco munito di fori organizzati in vari settori. Il numero di fori in ogni settore corrisponde al numero di oggetti da contare e da introdurre in ogni confezione; durante la rotazione, il disco porta il settore caricato al di sopra del recipiente da riempire e vi fa cadere gli articoli. È un sistema molto utiliz-

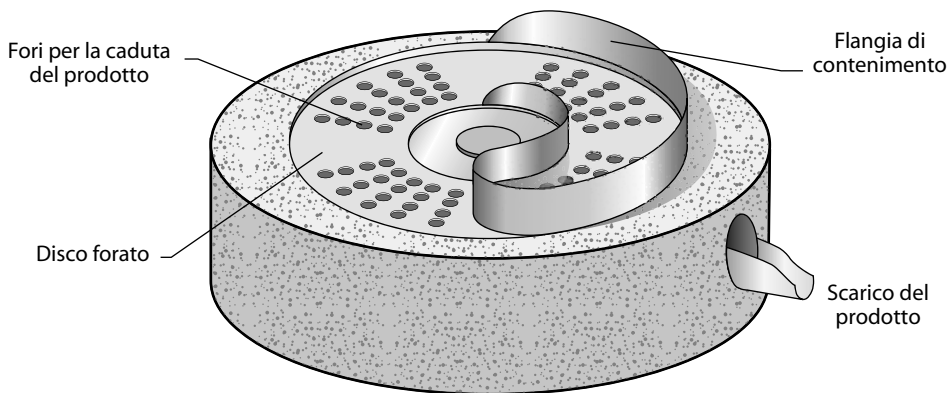


Figura 12.9 Contatore a disco forato per riempimento per conteggio.

zato per confetti, caramelle e tavolette, ma anche per frutti freschi e vegetali a pezzi, per porzioni di carne e pesce a pezzi e anche per alimenti processati. Diverse sono anche le tipologie di confezioni che si possono utilizzare: sacchi e buste flessibili, vassoi e vaschette, contenitori rigidi.

L'operazione può essere resa più veloce ricorrendo a nastri trasportatori vibranti. Recentemente sistemi robotizzati dotati di telecamere sono stati introdotti per la movimentazione, il conteggio e il posizionamento nelle confezioni di prodotti alimentari molto delicati.

12.3.2 Riempimento per volume

Gli impianti di riempimento per prodotti solidi comprendono macchine volumetriche sotto-vuoto, con coppe e beute calibrate, a coclea. I sistemi più recenti lavorano in sinergia con misuratori di peso automatici, che sono in grado di correggere problemi legati alla variazione di densità del prodotto.

Le *riempitrici a coclea* sono formate da una tramoggia di carico e da una coclea (figura 12.10a). La coclea è sostanzialmente una lunga vite di precisione, con un volume noto contenuto nel passo dell'elica. Ciascuna unità del passo può essere considerata come una cavità che distribuisce una quantità perfettamente determinata di prodotto. La coclea è posizionata all'interno di un cilindro nel quale sosta il prodotto tenuto in movimento da un agitatore. Quando la macchina è ferma, il prodotto è trattenuto da un disco posizionato all'estremità inferiore della coclea stessa, mentre quando la coclea è in movimento, la forza centrifuga spinge il prodotto fuori dal disco. La quantità di prodotto alimentata dipende dal numero di rotazioni, mentre la precisione dipende in gran parte dal meccanismo utilizzato per arrestare e azionare la rotazione della coclea. Questo sistema è particolarmente adatto a polveri non libere, granuli e fiocchi.

La *riempitrice volumetrica con coppa* o con beuta calibrata è formata da una lastra circolare piana dotata di coppe scoperte disposte a intervalli regolari (figura 12.10b). Mentre la

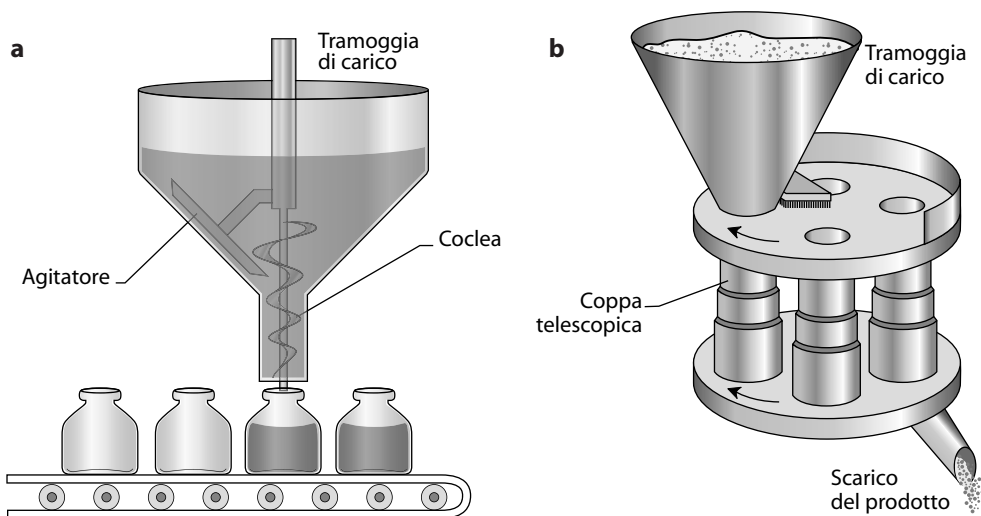


Figura 12.10 a: Riempitrice a coclea. b: Riempitrice volumetrica con coppa telescopica.

lastra ruota il prodotto viene alimentato per gravità da una tramoggia di carico a una tazza premisurata e telescopica, che ha quindi volume regolabile. Le tazze ruotano poi verso una stazione di scarico, in corrispondenza della quale una spatola elimina l'eccedenza e il prodotto viene versato nella confezione. Tale sistema è il più comunemente utilizzato per i prodotti secchi, poiché è il meno costoso e richiede minima manutenzione. È utile per il dosaggio di polveri libere e di materiali granulari. Il prodotto deve avere una buona capacità di fluire oltre a una densità consistente.

Nel sistema di riempimento che prevede *dosatori a cavità sottovuoto*, il prodotto secco (granulare o polveroso) non viene spinto nella tazza per gravità ma per azione del vuoto; ciò consente di compattarlo meglio e di dosarlo più accuratamente. Questo tipo di riempitrice viene usata prevalentemente per contenitori rigidi.

Le *riempitrici a vibrazione temporizzata* consentono di controllare la velocità di alimentazione nei contenitori. Il volume di riempimento è controllato dalla velocità di flusso del vibratore, dalla frequenza e dall'ampiezza della vibrazione e dal tempo di riempimento. Sono sistemi utili per il dosaggio di polveri, prodotti fragili e pezzi singoli di grandi dimensioni.

12.3.3 Riempimento ponderale

I principali metodi di riempimento ponderale sono due: a peso netto e a peso lordo. I sistemi di dosaggio a peso netto più classici consistono in un sistema di alimentazione che, tramite vassoi a vibrazione, porta il prodotto a una tramoggia di pesatura collegata a una bilancia sulla quale è impostato il peso da ottenere. Quando viene raggiunto il peso, la bilancia blocca il sistema di alimentazione e consente lo scarico del prodotto nella confezione. I sistemi più moderni, invece, si basano su sistemi di pesatura a fasi computerizzate, nei quali quantità approssimative del prodotto vengono depositate in tazze che vengono pesate da celle di carico integrate al loro interno. Mediante un microprocessore e sistemi computerizzati, tra tutte le tazze caricate vengono selezionate quelle che hanno ricevuto la quantità di prodotto più vicina al peso richiesto. Tali sistemi consentono di registrare continuamente il peso, calcolano le medie, le deviazioni e altri parametri statistici; tramite feed back regolano le riempitrici ed eliminano le confezioni fuori uso. Queste macchine possono avere uno sviluppo lineare oppure circolare.

Il dosaggio a peso lordo viene utilizzato soprattutto per le polveri a difficile scorrimento, caratterizzate da una densità non uniforme che può causare problemi. Con questo sistema il prodotto e il recipiente destinato a contenerlo vengono pesati contemporaneamente.

12.4 Sistemi e operazioni di chiusura per corpi cavi

Per qualsiasi tipo di corpo cavo (bottiglia, barattolo, flacone ecc.) la chiusura è un elemento fondamentale, che deve soddisfare numerose esigenze diverse, alcune delle quali apparentemente opposte, che spesso sfuggono a una considerazione superficiale di questi accessori di packaging. Proprio in quanto accessori di confezionamento, le chiusure devono innanzitutto rispondere ai requisiti di idoneità alimentare, come previsto per tutti i materiali e gli oggetti che, anche occasionalmente, possono entrare a contatto con i prodotti alimentari. La chiusura deve pertanto essere compatibile con il prodotto, senza indurne modificazioni di gusto e/o di odore. Ai materiali che andranno a costituire tali accessori è inoltre richiesta un'elevata compatibilità con i contenitori: ciò non significa che devono essere gli stessi, ma che le loro caratteristiche devono essere tali da adattarsi all'imboccatura, garantendo un elevato grado

di ermeticità ai gas, ai liquidi e ai microrganismi. Non da ultimo, il sistema di applicazione della chiusura sulle linee di riempimento deve essere rapido, flessibile e modulabile alle velocità e alle rese degli impianti.

Oltre a rendere ermetico l'imballaggio, la chiusura deve essere facilmente apribile e, il più delle volte, anche richiudibile; inoltre, durante la commercializzazione deve garantire l'invulnerabilità del contenitore (chiusure di garanzia, *pilfer proof*, *tamper proof*) o manifestare chiaramente un'effrazione (*tamper evident*) e risultare insensibile a variazioni di temperatura, pressione o umidità dell'ambiente. Tra le funzioni secondarie, spesso richieste alle diverse forme di chiusura, vi sono inoltre la resistenza all'apertura da parte dei bambini (*child proof*), la facilità di versamento del prodotto, la ritenzione delle gocce (*drop stop*), l'impossibilità di un successivo riempimento e l'estetica.

12.4.1 Tipologie di chiusure

Vi sono diversi criteri di classificazione delle chiusure; alcuni dei più importanti sono riportati nella tabella 12.1. Le chiusure filettate vengono applicate e tolte avvilandole e svitandole sull'imboccatura del contenitore, mentre quelle a frizione subiscono una leggera deformazione quando inserite nell'imboccatura del contenitore.

I materiali di costruzione delle chiusure sono generalmente metalli, plastiche, sughero e, per applicazioni particolari, anche vetro. La banda cromata è di solito utilizzata per tappi a corona, a vite e per le chiusure *press-twist*, mentre l'alluminio trova largo impiego per le

Tabella 12.1 Sistemi di classificazione delle chiusure

Criterio	Esempi
Metodo di chiusura	<ul style="list-style-type: none"> – <i>Ad avvitanamento</i>: capsule <i>press-twist</i>, capsula a vite (<i>roll-on</i>), tappo a vite (<i>screw cap</i>), a baionetta (<i>twist-off</i>) – <i>A frizione</i>: turacciolo, tappo in sughero o in materiale plastico, tappi a corona (<i>crown</i>), a scatto (<i>snap-fit</i>)
Materiale	<ul style="list-style-type: none"> – <i>Alluminio</i>: chiusure <i>twist-off</i>, <i>screw cap</i>, <i>roll-on</i> – <i>Banda stagnata e/o cromata</i>: capsule <i>twist-off</i>, <i>pry-off</i>, <i>press-twist</i>, tappi corona – <i>Plastica</i>: capsule <i>snap-fit</i>, <i>screw cap</i>, <i>lug-cap</i>, turaccioli – <i>Legno</i>: tappi di sughero
Pressione interna alla confezione	<ul style="list-style-type: none"> – <i>Pressione atmosferica</i>: tappi di sughero; tappi a vite in alluminio; tappi corona; capsule a incastro (<i>snap-fit</i>) di plastica e/o alluminio – <i>In sovrappressione</i>: tappi a fungo ancorato (di sughero o plastica); tappi corona in banda stagnata o cromata; tappi a vite in alluminio o materia plastica – <i>Sottovuoto</i>: capsule <i>twist-off</i>; <i>pry-off</i>; <i>press-twist</i>, <i>lug-cap</i>
Tipo di contenitore	<ul style="list-style-type: none"> – <i>Bottiglie in vetro</i>: capsula a vite, tappo corona, tappo in sughero o sintetico – <i>Bottiglie in plastica</i>: <i>roll-on</i>; <i>screw cap</i> – <i>Scatole metalliche</i>: <i>screw cap</i>
Funzione specifica	<ul style="list-style-type: none"> – A prova di effrazione; a prova di bambino; con dosatori, chiusure facilitate, "push & pull"

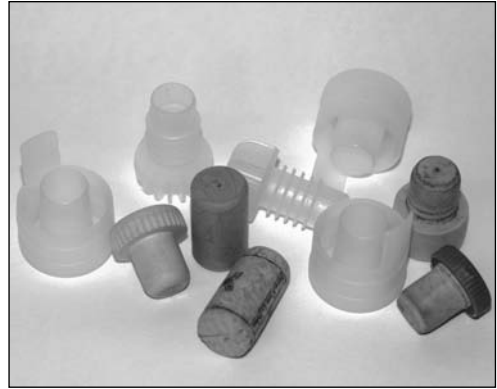


Figura 12.11 Alcuni dei più comuni sistemi di chiusura per contenitori rigidi.

chiusure *roll-on*. Tra le materie plastiche, le più utilizzate sono il polipropilene (PP), il polistirene (PS) e il polietilene ad alta (HDPE) e a bassa densità (LDPE). Il sughero, com'è noto, è invece largamente impiegato per la realizzazione di turaccioli. La scelta della tipologia di chiusura dipende anche dalle condizioni in cui viene effettuato il riempimento e dal livello di pressione all'interno del contenitore: se il prodotto si trova a pressione atmosferica, si possono usare chiusure *snap-fit* o tappi a corona (*crown*), mentre se il contenuto si trova sotto vuoto si impiegano capsule *twist-off*, *pry-off* o *press-twist*.

Infine, se il contenuto è in pressione (bevande carbonatate, vini frizzanti ecc.), si possono scegliere chiusure *roll-on*, tappi a fungo ancorato, tappi a corona ecc. Anche il materiale di cui è costituito il contenitore e le dimensioni dell'imboccatura possono condizionare la scelta della chiusura: per esempio, i tappi a corona e in sughero sono efficacemente utilizzati sulle bottiglie in vetro, ma non trovano applicazioni sui contenitori in plastica; per vasi e vasetti a bocca larga si usano tappi ad avvitamento oppure capsule *press-twist*. I principali sistemi di chiusura utilizzati nel settore del food packaging (figura 12.11) sono descritti nelle prossime pagine.

12.4.1.1 Chiusure ad avvitamento

La struttura di una chiusura ad avvitamento consiste in una parte superiore piana e in un bordo inferiore circolare, raccordati da una spalla. Sotto il bordo inferiore è spesso presente una banda anti-effrazione; all'interno la chiusura è caratterizzata da una filettatura che può essere continua (*continuous thread*) o interrotta.

Nella maggior parte dei casi la chiusura deve essere ermetica, ossia deve sigillare adeguatamente l'imboccatura. Per favorire lo stretto contatto, e garantire quindi maggiore sicurezza, all'interno della chiusura si inserisce spesso una guarnizione (*liner*), che può essere di materiali molto diversi, frequentemente anche laminati. In genere il liner ha due facce distinte: quella rivolta verso l'interno della chiusura presenta caratteristiche di elasticità e ha la funzione di consentire la giusta compressione della chiusura; la faccia esposta verso l'imboccatura del contenitore, e quindi verso il prodotto, deve invece avere buone caratteristiche di barriera e di resistenza all'abrasione.

Il più classico materiale per liner è stato il sughero, oggi sempre più spesso sostituito da resine sintetiche: gomme, poliolefine (PE e EVA), polimeri hot melt e plastisol, costituito da emulsioni di PVC con plastificanti e agenti rigonfianti. Altri materiali tipicamente utilizzati per il liner sono il foglio d'alluminio rivestito con PET e film plastici laminati. Spesso tale strato viene anche addizionato di specifici lubrificanti, che facilitano la funzione di fissaggio e di aderenza. Tali tipologie di guarnizioni vengono inserite all'interno della chiusura mediante uno stampo a punzone. Le guarnizioni possono anche essere inserite all'interno della chiusura in forma liquida: per esempio le guarnizioni in plastisol sono applicate allo stato liquido e poi vulcanizzate fino a diventare uno strato morbido e gommoso. Negli ultimi anni sono stati messi in commercio liner costituiti, su uno o entrambi i lati, da schiume in materiale plastico. Il liner, in generale, deve prestarsi a un semplice inserimento all'interno della chiusura e, una volta montato, non deve impedire la corretta chiusura del contenitore.

Molte chiusure costituite da materiali termoplastici presentano strutture sigillanti direttamente ottenute in fase di stampaggio: in tal modo si evita di dover inserire la guarnizione vera e propria (chiusure *linerless*). La sigillatura si ottiene premendo con forza su un bordo o un'aletta sporgente, ottenuta dallo stampo, oppure forzando e modellando una forma a otturatore all'interno del contenitore.

Chiusure a filettatura continua (*screw cap*)

Le chiusure a filettatura continua aderiscono al contenitore grazie alla presenza di filetti che si avvitano alla corrispondente filettatura posta sull'imboccatura del contenitore (figura 12.12). Sono generalmente prodotte in materiali metallici o plastici: tra i primi, i più utilizzati sono le bande stagnate o cromate e l'alluminio; tra i secondi, quelli termoplastici, come il polipropilene e il polietilene ad alta densità.

Il polipropilene è abbastanza rigido, resistente alle temperature elevate utilizzate nel corso dei processi di produzione e stabilizzazione di alcuni alimenti; per le sue caratteristiche meccaniche, si presta alla realizzazione di chiusure *linerless*, garantendo buona aderenza all'imboccatura del contenitore. Le chiusure in polietilene hanno temperature d'uso più basse e sono indicate quando è richiesto un allungamento o una deformazione della chiusura stessa. Alcuni modelli di chiusure filettate, infatti, vanno pressati sulla bottiglia anziché essere

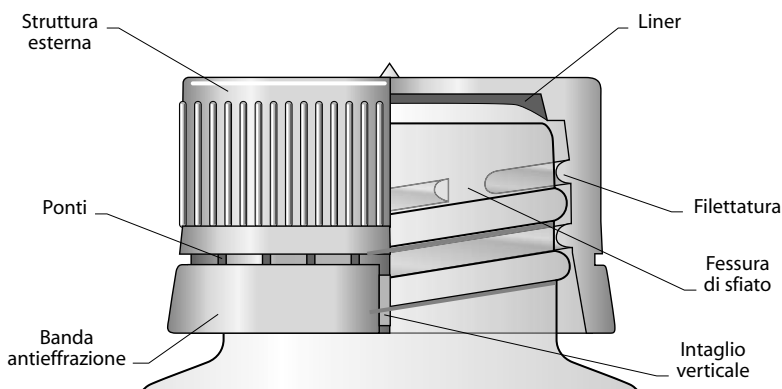


Figura 12.12 Particolari di una chiusura *screw cap*.

avvitati; in tal caso è indispensabile che le filettature della chiusura siano abbastanza elastiche da passare sopra quelle dell'imboccatura.

Anche i materiali termoindurenti, come le resine fenolo-formaldeide e urea-formaldeide, sono impiegati per la realizzazione di chiusure mediante stampaggio per compressione. Le chiusure prodotte a partire da materiali termoindurenti presentano maggiore resistenza alle alte temperature e sono più rigide e costose di quelle prodotte con materiali termoplastici.

Chiusure a baionetta (*twist-off*)

Queste chiusure, note anche come chiusure a baionetta, sono generalmente prodotte in alluminio o in acciaio rivestito e si caratterizzano per la presenza di alette che si innestano sulla filettatura a livello delle imboccature dei contenitori. Le alette (in numero di 3, 4 o 6) sono posizionate sul bordo della chiusura, ripiegate verso l'interno e, una volta montate, saranno corrispondenti ai filetti disposti in modo discontinuo. Tali filetti possono essere disposti in posizione orizzontale o in modo inclinato, a seconda del modello di chiusura. Incastrando le alette tra i filetti ed esercitando un avvitamento si ottiene la chiusura del contenitore. L'ermeticità e la tenuta spesso sono garantite da un liner, che viene inserito sotto la parte superiore dell'accessorio di chiusura. La chiusura a baionetta ha il vantaggio di richiedere una rotazione minore (inferiore a un quarto di giro) rispetto a quelle con filettatura continua, rendendo l'applicazione più veloce e continua e facilitando il consumatore nella rimozione della chiusura al momento dell'apertura del contenitore.

Le chiusure tipo *twist-off* sono ampiamente utilizzate per il confezionamento sottovuoto in contenitori di vetro, mentre non trovano molte applicazioni sui contenitori in plastica, poiché creano troppe tensioni nell'area della filettatura.

Chiusure *roll-on*

Si tratta di chiusure preformate realizzate in alluminio a partire da lastre decorate e rivestite. Tale tipologia rientra nella classe delle chiusure ad avvitamento sebbene, in seguito alla formatura della lastra, si origini un tappo privo di filettature, al cui interno viene collocata una guarnizione. Durante il confezionamento il tappo in alluminio preformato viene lasciato cadere sull'imboccatura del contenitore e, grazie all'azione di rulli sagomati, si conforma alla filettatura dell'imboccatura. Le chiusure *roll-on* sono generalmente dotate di un bordino aggiuntivo, che viene ricalzato sotto il bordo del collo. Tale bordino può fungere da sistema anti-effrazione: infatti, praticandovi una pre-incisione, all'atto della prima apertura si lacerava, lasciando un anello di metallo libero sotto il bordo del collo.

12.4.1.2 Chiusure a frizione

Tappi a incastro (*snap-fit*)

I tappi *snap-fit* sono generalmente prodotti in materiale flessibile di natura polimerica (LDPE) e/o in alluminio. Nelle forme più semplici la frizione tra le superfici della capsula e la bottiglia è sufficiente per fare in modo che la chiusura si infili perfettamente sull'imboccatura. Altre tipologie presentano all'interno delle creste che corrispondono perfettamente alle scanalature presenti sul collo del contenitore.

L'apertura del contenitore deforma il tappo, che viene tolto dall'imboccatura con uno scatto. Il vantaggio principale dei tappi *snap-fit* è che possono essere applicati al contenitore a elevata velocità; sono particolarmente indicati per acque non carbonatate e sciroppi, che non richiedono condizioni di vuoto o di elevate pressioni all'interno del contenitore.

Tappi a corona

I tappi a corona sono tipicamente utilizzati per la chiusura di bottiglie in vetro. Sono costituiti da un lamierino metallico (generalmente banda stagnata o cromata) di 26 mm di altezza dotato di 21 scanalature (o arricciature) che serviranno per l'aggraffaggio sull'imboccatura della bottiglia. Tutti i tappi a corona sono dotati di guarnizioni (liner) che possono essere preformate e saldate sul tappo, oppure possono essere depositate in forma liquida (plastisol o altro materiale polimerico). Nel caso di prodotti sensibili all'ossidazione (come la birra) nella formulazione del liner può essere addizionato un assorbitore di ossigeno (vedi cap. 13), che ha lo scopo di sequestrare l'ossigeno residuo nello spazio di testa della bottiglia e quello che può permeare attraverso l'accessorio di chiusura. In commercio esistono anche chiusure a corona svitabili. L'applicazione di tali chiusure avviene tramite un mandrino meccanico cavo, che, scendendo sopra la corona e stringendola, ne piega il bordo fino a farlo aderire all'imboccatura della bottiglia. Uno svantaggio di queste chiusure è rappresentato dalla modalità di apertura, che richiede un opportuno accessorio, e dal fatto che non offre garanzie nei confronti di eventuali effrazioni. Da tempo per le birre sono comparsi tappi corona a vite, che si svitano con un giro o poco più. Tali chiusure sono applicate per pressione, adattandosi a un filetto sulla bottiglia.

Tappi (turaccioli) in sughero

Tra i materiali per tappi più utilizzati per le bottiglie, il sughero è sicuramente il più antico. Le caratteristiche di elasticità, la capacità di comprimersi e la bassa conducibilità termica lo rendono un materiale ideale per questo tipo di funzione. Una volta inserito nel collo delle bottiglie, può rallentare o impedire l'ingresso di ossigeno e di umidità.

La maggior parte del sughero proviene dalla Spagna e dal Portogallo. Il turacciolo utilizzato per la chiusura di bottiglie di vino deriva dalla corteccia di una quercia (*Quercus suber*), di oltre 30-40 anni. La corteccia prelevata dagli alberi viene fatta essiccare per 6 mesi e poi fatta bollire per circa 90 minuti, per restringere i pori interni e uccidere insetti e muffe. Dopo un riposo di circa tre settimane, il sughero viene tagliato e schiacciato nella forma finale in modo tale che ogni nodo o fessura sia trasversale rispetto alla lunghezza del tappo, al fine di prevenire perdite indesiderate attraverso di esse.

Sebbene per i vini pregiati il sughero sia considerato essenziale per la lunga maturazione in bottiglia, i problemi legati al costo e alla standardizzazione del prodotto hanno portato, nel corso degli anni, alla sua sostituzione con materiali polimerici. Un problema di non secondaria importanza riguarda, inoltre, la possibilità che il sughero ceda odori e/o sapori sgradevoli al vino. In particolare, sono state riconosciute un centinaio di sostanze volatili a basso peso molecolare, come acidi fenolici e aldeidi fenoliche, in grado di causare alterazioni sensoriali. È anche facile riscontrare la presenza di sostanze anomale che possono conferire odore di terra o muffa. L'alterazione, nota come "sapore di tappo", riscontrabile in alcune bottiglie di vino, è riconducibile nel 70-80% dei casi alla presenza di cloroanisoli. La contaminazione del vino da parte di 2,4,6-tricloroanisolo è uno dei maggiori problemi dell'industria enologica: si stima che in qualche modo risulti contaminato circa il 25% delle bottiglie in commercio a livello mondiale, un danno economico non trascurabile. Infatti, dal punto di vista sensoriale il 2,4,6-tricloroanisolo è percepibile a concentrazioni molto basse, comprese fra 3×10^{-8} e 9×10^{-7} ppm in acqua.

È accertato che la presenza di composti del cloro, derivanti dall'utilizzo di acqua clorurata o di prodotti commerciali di pulizia, e lo sviluppo di muffe sono i principali responsabili della formazione del TCA: in ambiente umido microrganismi del genere *Penicillium* e *Asper-*

gillus sono in grado di convertire il triclorofenolo (TCP) tossico in tricloroanisolo, non tossico, attraverso un processo di biometilazione. La difficoltà ad approvvigionarsi con sufficiente continuità e certezza di sughero di buona qualità, in tempi accettabili (si consideri che sono necessari 9-12 anni di accrescimento prima del raccolto della materia prima da piante di almeno 25 anni di età) e le problematiche di carattere sensoriale, hanno spinto la ricerca di soluzioni alternative. Data la necessità di ottenere un tappo con proprietà elastiche ed ermetiche, oltre che sicuro igienicamente, l'attenzione si è focalizzata, a partire dalla seconda metà degli anni Ottanta, su miscele di materiali termoplastici.

Tappi (turaccioli) in materiali plastici

I tappi sintetici, inizialmente prodotti solo negli Stati Uniti, sono composti da una miscela di elastomeri termoplastici e loro copolimeri addizionati di opportuni additivi. Le miscele vengono attentamente studiate e calibrate, in modo da ottenere una struttura cellulare omogenea. I principali costituenti di un tappo sintetico sono il polimero di base, gli agenti espandenti, i pigmenti, altri additivi e i lubrificanti superficiali. Il polimero di base fornisce al prodotto finito le caratteristiche principali, a livello meccanico e di permeabilità, ed è presente in percentuali superiori all'80%. La natura del polimero è varia: sono ampiamente utilizzati poliolefine (LLDPE, PP), copolimeri a blocchi di tipo olefinico (per esempio EVA, copolimeri otene-PE) e copolimeri a blocchi di tipo stirenico. Gli agenti espandenti sono responsabili della struttura interna del tappo e possono essere di tipo chimico o fisico. Nel primo caso si tratta di sostanze che liberano gas, come N_2 o CO_2 , in seguito alla decomposizione termica a elevate temperature oppure di sostanze, come l'azodicarbonamide, il bicarbonato di sodio e il benzensulfonidrazide, che liberano gas per reazioni eso o endotermiche. Con gli agenti di tipo fisico, l'espansione viene ottenuta immettendo gas in pressione all'interno del fuso oppure attraverso l'espansione di sferule plastiche contenenti gas. Gli additivi migliorano le prestazioni del prodotto finito in termini di colorazione, resistenza all'ossidazione e alle radiazioni UV; inoltre migliorano la cellulazione e favoriscono la stampa sul tappo. I lubrificanti, infine, riducono la forza di estrazione necessaria; si tratta generalmente di siliconi e di agenti antiblocco.

Il processo produttivo dei turaccioli in materiale plastico consente di raggiungere un elevato livello di sterilità, con totale assenza di muffe, lieviti e batteri. Il prodotto finito è ottenuto mediante varie procedure tecnologiche – per iniezione, estrusione o co-estrusione – cui fanno seguito il taglio e la sagomatura. La tecnologia produttiva può influenzare notevolmente le prestazioni del tappo. Con lo stampaggio a iniezione, per esempio, è possibile inserire all'interno dello stampo inserti che consentono di ottenere qualsiasi geometria; inoltre, il tappo così prodotto è completamente coperto sui lati e sulle basi di un sottile strato di polimero fuso che, raffreddandosi, crea una sorta di rivestimento o pelle (figura 12.13). Negli impianti di stampaggio a monocavità il limite principale è rappresentato dalla bassa resa produttiva, che può essere tuttavia aumentata utilizzando stampi multicavità, che consentono di lavorare fino a 14000 pezzi/ora.

La produzione per estrusione consente di ottenere una buona uniformità della struttura cellulare, che rimane però a vista (per l'assenza del sottile strato di protezione) sia sulle basi che sui lati. La coestrusione, invece, consente di utilizzare due materiali differenti per lo strato superficiale e per la struttura cellulare.

La scelta del sistema di lavorazione non può però prescindere dalle prestazioni che si vogliono ottenere in termini meccanici, di permeabilità ai gas e ai liquidi e di inerzia sensoriale. In particolare, caratteristiche come l'uniformità della cellulazione e la presenza o assen-

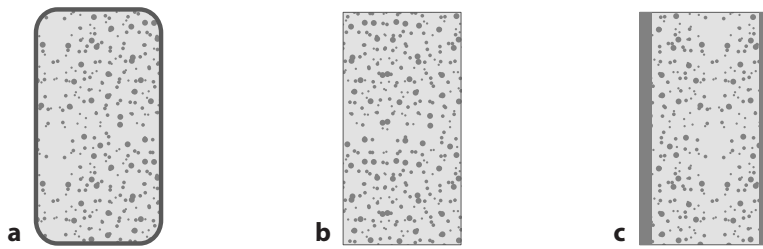


Figura 12.13 Strutture dei tappi in materiale plastico a seconda della tecnologia di produzione. **a:** Stampaggio a iniezione; **b:** estrusione; **c:** co-estrusione.

za, sui lati e sulle basi, di sottili rivestimenti possono aumentare o diminuire la velocità di passaggio dei gas, con conseguenze anche gravi sulla qualità del prodotto.

12.4.1.3 Chiusure per contenitori sottovuoto

Tali chiusure sono tipicamente rappresentate da capsule in materiale metallico (banda stagnata o cromata) utilizzate per il confezionamento sottovuoto di alimenti sottoposti a trattamenti termici (prodotti per la prima infanzia, sughi, succhi di frutta ecc.). Le più comuni sono le chiusure *twist-off*, *pry-off* e *press-twist*.

Queste capsule metalliche vengono applicate sottovuoto mediante iniezione di vapore acqueo surriscaldato nello spazio di testa del contenitore e mediante saturazione, sempre con vapore acqueo, dell'ambiente intorno alla chiusura. L'operazione viene effettuata con una macchina capsulatrice; il vuoto generato nello spazio di testa garantisce la tenuta ermetica fino all'apertura del contenitore. Ciò è fondamentale soprattutto durante il trattamento termico (pastorizzazione o sterilizzazione) del prodotto: il vuoto creato nel contenitore è, infatti, necessario per prevenire il *venting* o sfiato della chiusura durante il processo termico di pastorizzazione a temperature inferiori a 100 °C, a patto che la temperatura di pastorizzazione non superi di oltre 8-10 °C quella di riempimento. Nel caso della sterilizzazione è invece necessaria un'appropriata contropressione da applicarsi ai contenitori tappati, onde evitare che gli stessi si stappino durante il trattamento termico. L'ermeticità ottenuta con le capsule sottovuoto assicura la conservazione ottimale del prodotto durante la commercializzazione; in funzione, poi, della permeabilità della guarnizione viene più o meno limitato l'ingresso di ossigeno, la cui presenza nello spazio di testa può determinare reazioni di ossidazione soprattutto sulla superficie del prodotto.

Le chiusure metalliche per contenitori in vetro destinati al confezionamento sottovuoto differiscono tra loro a seconda dell'imboccatura del vaso di vetro, ognuna delle quali è specifica per ogni tipo di capsula. Le imboccature differiscono per il diametro della bocca e per la forma, le dimensioni e il numero di filetti da realizzare sul collarino dell'imboccatura oltre che per la configurazione della spalla del contenitore (figura 12.14).

Le capsule possiedono particolari caratteristiche che ne consentono il corretto accoppiamento con l'imboccatura. La principale differenza tra le chiusure risiede nella superficie di tenuta, corrispondente a quella di estensione del mastice (figura 12.15): nella *twist-off* la tenuta è solo sulla bocca del vaso, nella *pry-off* è solo laterale, mentre nella *press-twist* la superficie di tenuta si estende per tutta la zona del filetto fino all'imboccatura compresa.

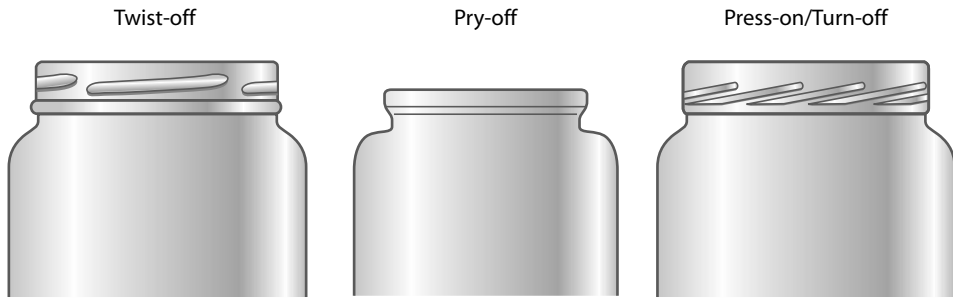


Figura 12.14 Profili dell'imboccatura di diverse capsule per contenitori sottovuoto.

In particolare, nelle capsule twist-off la tenuta è garantita dall'azione combinata del mastice sull'imboccatura e delle alette sul filetto di vetro. Il mastice di tale capsula è a contatto solo con il perimetro della bocca del vaso di vetro, lasciando scoperta la parte dell'imboccatura con il filetto, e ciò può comportare il rischio che si annidino insetti nello spazio vuoto tra l'imboccatura e le pareti laterali della capsula o di infiltrazioni di acqua durante la fase di sterilizzazione. In quest'ultimo caso, infatti, la dilatazione del metallo non verrebbe compensata dalla guarnizione sul filetto laterale. Il pregio maggiore di queste capsule è la richiudibilità, sempre possibile e completa.

Le capsule pry-off, avendo come guarnizione un anello di gomma butilenica, garantiscono buoni livelli di tenuta e, tra le capsule, la minore permeabilità all'ossigeno; per l'apertura è però necessario agire sulla capsula con una leva, in quanto non è oltremodo possibile aprire la confezione. Non sono però richiudibili e non dispongono di un dispositivo *tamper evident* intrinseco alla capsula.

Le capsule press-twist sono chiusure in cui il filetto sulla capsula viene realizzato durante la fase di tappatura in linea. Sono largamente utilizzate per baby-foods, salse, succhi ecc. Come le altre capsule, vengono applicate in atmosfera di vapore surriscaldato: appena prima dell'applicazione le capsule vengono pre-riscaldate con vapore per rammollire la guarnizione plastica a base di PVC (plastisol) e permettere quindi la formazione del filetto per impressione nel momento in cui viene applicata sull'imboccatura del vaso. Una volta raffreddata, l'im-

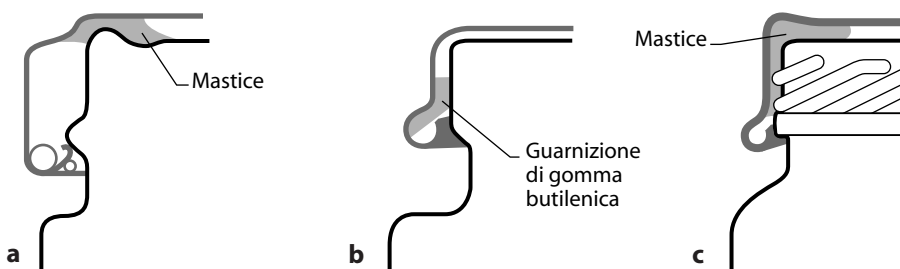


Figura 12.15 Dettaglio delle superfici di tenuta di tre tipologie di capsule per il confezionamento sottovuoto: twist-off (a), pry-off (b), press-twist (c).

pressione del filetto nella guarnizione permane, così che le capsule possono essere svitare per l'apertura e riavvitate per la chiusura. La tenuta è garantita su una superficie maggiore (filetto e bocca) e la presenza del mastice su tale superficie riduce praticamente a zero la possibilità di infestazione sotto capsula ed evita il rischio di infiltrazione di acqua durante il trattamento termico. Per contro, la natura plastica della guarnizione consente la permeazione di ossigeno atmosferico, con le relative conseguenze sull'aspetto superficiale del prodotto.

Al centro delle capsule twist-off e press-twist utilizzate per il confezionamento di conserve alimentari è prevista una sezione circolare, nota come bottone di sicurezza, che funge da dispositivo anti effrazione. Nel corso dell'operazione di riempimento, il vuoto che si viene a creare abbassa questa sezione; quando la capsula viene aperta, il bottone torna verso l'alto e, contemporaneamente è possibile sentire un suono caratteristico ("click") che garantisce al consumatore che il contenitore si trovava effettivamente sottovuoto.

Gli esercizi di autovalutazione di questo capitolo si trovano a pagina 527

Bibliografia

- Boulanger J, Reny C, Veaux M, Victor J (1994) Le macchine per la preparazione e la messa in opera dei contenitori. In: Garosi D (ed) *Manuale dell'imballaggio*. Tecniche Nuove, Milano, pp. 265-284.
- Casini L (2005) Tecnologie, processi e nuovi orizzonti del mercato delle chiusure sintetiche. Relazione presentata al Convegno *Tappo Sintetico di Qualità per Vini, Liquori e Oli d'Oliva*. CSI, Bollate, 24 Maggio 2005.
- Lee DS, Yam KL, Piergiovanni L (2008) *Food Packaging Science and Technology*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 279-312.
- Nairn JF, Norpell TM (1986) Closures, Bottle and Jar. In: Bakker M (ed) *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*. John Wiley & Sons, New York, pp 172-185
- Soroka W (2003) *Packaging Technology - Fondamenti di Tecnologia dell'Imballaggio*. Istituto Italiano Imballaggio, Milano, pp. 501-529.
- Zonca M (1998) *Le capsule metalliche per i contenitori in vetro dei baby foods: stato dell'arte e studio delle loro proprietà funzionali*. Tesi di Laurea. Università degli Studi di Milano.

Capitolo 13

Tecnologie di packaging per la qualità degli alimenti

13.1 Introduzione

Secondo un'opinione comune, gli interventi tecnologici che possono avere un significativo impatto sulla qualità degli alimenti e sulla sua conservazione nel tempo sono quelli che riguardano la loro formulazione (attraverso l'aggiunta di ingredienti e additivi o la sottrazione di componenti), le operazioni di stabilizzazione, pastorizzazione, sterilizzazione e concentrazione (operazioni quasi sempre di natura termica) e, infine, le misure di accorta prassi igienica nella manipolazione e lavorazione. Ugualmente molto comune è l'opinione secondo la quale il packaging è fondamentalmente uno strumento di promozione delle vendite (*packaging, the silent seller*), un contenitore inerte, di cui è soprattutto importante ridurre il costo e la massa.

Se la prima opinione è assolutamente corretta, sebbene non esaustiva, la seconda è profondamente errata e non considera la grande evoluzione che materiali e tecniche di packaging hanno registrato negli ultimi decenni. Di fatto i moderni materiali di confezionamento, le operazioni di riempimento e altre operazioni strettamente connesse a quella di confezionamento hanno oggi – e avranno sempre più nel futuro – un ruolo molto importante nel preservare la qualità degli alimenti nel tempo e nello spazio percorso nei moderni cicli distributivi.

A differenza di alcune operazioni delle tecnologie alimentari, il packaging non può migliorare la qualità di un alimento e, se mal condotto, può sicuramente contribuire a peggiorarla, ma se invece è ottimizzato per il prodotto e per il suo ciclo distributivo, può realmente fare molto per garantire la preservazione di elevati livelli di qualità e di sicurezza. Questo capitolo ha per oggetto il ruolo funzionale che l'imballaggio e le tecnologie di confezionamento possono avere in tal senso, cioè il valore aggiunto che i materiali e alcune operazioni di packaging conferiscono al processo, attraverso le loro caratteristiche, proprietà e funzioni.

Nei primi paragrafi, in particolare, si esamina il ruolo delle specifiche proprietà dei materiali in alcune tecnologie ben note, descritte in genere con pochi o nessun riferimento alle pur importanti peculiarità del packaging (riempimento a caldo, condizionamento asettico, alte pressioni). La seconda parte è invece dedicata alle tecnologie (sottovuoto, confezionamento in atmosfera protettiva, imballaggio funzionale) che si sono affermate o sono state proposte con un definito e riconosciuto ruolo dei materiali e delle operazioni collegate, direttamente o indirettamente, al riempimento e al confezionamento.

In sintesi in questo capitolo si intende sottolineare l'importanza dell'uso consapevole di materiali, forme e tecniche di confezionamento per raggiungere un obiettivo di qualità e per svolgere una determinata funzione.

13.2 Sanitizzazione dei materiali e dei contenitori

Una questione preliminare, di notevole importanza benché poco conosciuta e indagata, è certamente il grado di contaminazione biologica dei materiali di confezionamento. Anche se è generalmente riconosciuto che la contaminazione microbica è influenzata soprattutto dalla frequenza delle manipolazioni e dall'esposizione all'aria, va sottolineato che i materiali non si contaminano tutti allo stesso modo, ma mostrano anzi diversa attitudine alla proliferazione microbica e, soprattutto, ciascuno di essi può essere sanificato in modo differente.

13.2.1 *Rischio di contaminazione*

Le fasi produttive dei diversi materiali di confezionamento possono essere estremamente diverse, con occasioni di contaminazione – ma anche con possibilità di decontaminazione – che determinano rischi assai differenti a seconda dei materiali. Le materie prime, le operazioni meccaniche e soprattutto le temperature in gioco nella fabbricazione dei metalli, del vetro e delle materie plastiche sono incompatibili con la presenza e la sopravvivenza di qualsiasi forma microbica. Completamente diversa è la situazione per i materiali cellullosici. In questo caso le materie prime fibrose possono essere contaminate all'origine, molte fasi della lavorazione avvengono in mezzo umido che favorisce la proliferazione microbica e, infine, le temperature che si raggiungono sono compatibili con la sopravvivenza delle forme microbiche più resistenti. Nella produzione di carte e cartoni, infatti, sono da sempre utilizzati agenti biocidi che saranno trattati più avanti.

In ogni caso, e per tutti i materiali, esiste sempre il problema di una possibile contaminazione nelle fasi successive alla produzione. La manipolazione da parte degli addetti, le correnti di aria non sterile, la presenza di insetti e il contatto con macchine e utensili sono tutte occasioni di contaminazione di materiali e imballaggi. Un valore inferiore a 10^4 cellule m^{-2} è ritenuto indice di condizioni igieniche accettabili, mentre valori uguali o superiori a 10^7 indicano condizioni igieniche non soddisfacenti.

13.2.2 *Possibilità di proliferazione*

Le possibilità di crescita dei microrganismi sui materiali di confezionamento sono legate a diversi fattori, riconducibili alla presenza di sostanze nutritive e di umidità, ma anche alla possibilità di un ancoraggio fisico delle cellule microbiche alla superficie (biofilm). Materiali molto lisci e poco idrofilici (che non tendono a idratarsi), la cui superficie mostri bassa bagnabilità (alti valori di angolo di contatto) e scarsa attitudine ad attrarre polvere (basse cariche elettrostatiche, eventualmente per la presenza di additivi antistatici) presentano proprietà che ostacolano l'insediamento e la proliferazione microbica. Queste caratteristiche si ritrovano in tutti i vetri, in alcuni metalli e nelle materie plastiche che più frequentemente entrano in contatto con gli alimenti negli imballaggi flessibili, vale a dire le poliolefine. Ciononostante, non è possibile escludere che un imbrattamento, occasionale o sistematico, conduca a contaminazioni pericolose anche materiali che hanno in teoria un modesto rischio di contaminazione e di proliferazione microbica.

13.2.3 *Decontaminazione*

Sulla base dei dati di contaminazione corrente sopra citati, si ritiene che un trattamento in grado di ridurre di 5 cicli logaritmici la carica presente sia un efficace sistema di decontami-

nazione della superficie di un materiale di packaging. Per realizzare una sanitizzazione di questo tipo sono in uso molti metodi diversi, che possono essere classificati, per praticità, in sistemi termici, chimici e fisici.

13.2.3.1 Sistemi termici

Come si è detto, per molti materiali il calore di produzione è considerato sufficiente per garantirne l'asetticità. In particolare, per quanto riguarda le materie plastiche va osservato che il calore generato durante l'estrusione, lo stampaggio a iniezione, il soffiaggio o la calandratura (tecniche di produzione di film e oggetti) è sufficiente per una completa sterilizzazione, mentre il calore della termoformatura non è sempre sufficiente per considerare sterile la superficie di una vaschetta o di un vassoio. Ciò può suggerire, per esempio, di mantenere un flacone o una bottiglia chiusi fino al momento del riempimento o di delaminare parzialmente una struttura multistrato per esporre al contatto con l'alimento, in una zona aseptica dell'impianto, una superficie certamente sterile (figura 13.1). A 2 bar il vapore saturo raggiunge temperature poco superiori a 120 °C ed è utilizzato per sanitizzare corpi scatola metallici e *lid* di alluminio. Se erogato a pressioni di almeno 6 bar, la temperatura sale oltre 160 °C (fino a 200 °C); è quindi evidente che solo materiali e oggetti che non si deformano o distorcono a tali temperature possono essere sanificati con questi mezzi. L'aria surriscaldata è impiegata per la sterilizzazione di vasi di vetro e scatole metalliche; in teoria, sebbene costosi, potrebbero essere impiegati come agenti decontaminanti altri gas privi di ossigeno, come azoto, elio, argon e anidride carbonica, che potrebbero evitare indesiderati fenomeni ossidativi.

13.2.3.2 Sistemi chimici

Sono molto numerose le sostanze chimiche utilizzate per risanare imballaggi e materiali di confezionamento, per ciascuno dei quali deve essere preventivamente saggiata la resistenza e la stabilità all'agente prescelto. L'acqua ossigenata viene utilizzata immergendo o spruzzando il contenitore con H₂O₂ al 15-35%; gli effetti sono però modesti a temperatura ambiente ed è necessario un agente tensioattivo per favorire il contatto se la superficie da trattare è di plastica o comunque poco bagnabile; abbinando l'irraggiamento UV al germicida

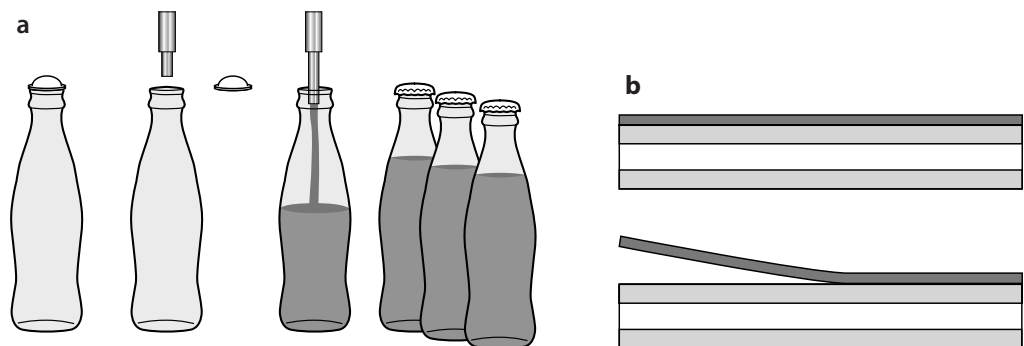


Figura 13.1 Il flacone, sterile grazie alle temperature di produzione e sigillato, viene aperto e riempito in una zona sterile dell'impianto (a). Una struttura multistrato viene delaminata in una zona sterile dell'impianto per esporre al contatto con l'alimento una superficie sterile (b).

chimico si ottiene un effetto sinergico, che consente di utilizzare l'acqua ossigenata a concentrazioni nettamente inferiori. L'aggiunta di acido peracetico ($\text{CH}_3\text{CO OOH}$) allo 0,1% ad acqua ossigenata al 20-30% consente un effetto sporicida anche a temperature inferiori a 65 °C. L'alcol aumenta l'efficacia dell'acido peracetico e l'effetto cresce all'aumentare della lunghezza della catena alifatica dell'alcol. Molte altre sostanze chimiche sono utilizzate per casi specifici o sono state proposte solo sperimentalmente, come alcuni iodofori (ioduri alcalini in soluzione, con agenti tensioattivi), ossido di etilene, alcoli, ozono, cloro e diossido di cloro (ClO_2). Nella produzione di paste per carte, per esempio, l'elevato rischio di presenza di muffe e funghi ad azione cellulolitica è contrastato con l'impiego di sostanze antimicotiche quali benzotiazolo, pentaclorofenolo, diclorofene, ditiocarbammato di sodio e molti altri. Da tempo desta molto interesse l'ozono (O_3), una molecola estremamente reattiva che può comportare ossidazioni superficiali su molti materiali plastici. L'ozono si decompone velocemente liberando ossigeno atomico. È un gas fortemente ossidante e trova numerosi diversi usi industriali, tra i quali la disinfezione di superfici destinate al contatto con gli alimenti. È stato sperimentalmente utilizzato per sanitzare laminati plastici e imballaggi di acciaio inossidabile.

13.2.3.3 Sistemi fisici

In questa categoria si riuniscono i trattamenti che utilizzano diverse forme di radiazioni elettromagnetiche. L'effetto delle radiazioni UV è in genere modesto e viene facilmente attenuato da fenomeni di riflessione o assorbimento sul materiale da trattate. Trattamenti con UV trovano comunque una certa applicazione e la loro azione è legata allo specifico assorbimento manifestato intorno a 250 nm dagli acidi nucleici che, denaturandosi parzialmente, portano alla morte le cellule microbiche, in particolare per formazione di dimeri della timina del DNA microbico che risulta letale per molte specie. Gli UV vengono utilizzati per una sanificazione superficiale, spesso in combinazione con decontaminanti chimici. Le radiazioni ionizzanti trovano largo impiego per sterilizzare imballaggi flessibili chiusi, di grandi dimensioni, destinati al riempimento asettico. Sono dette ionizzanti perché, per la loro elevata energia, l'impatto con i materiali produce in questi un certo grado di ionizzazione. Si utilizzano soprattutto radiazioni "gamma", che vengono emesse da isotopi instabili attraverso il decadimento radioattivo. Attraversando il materiale, le radiazioni cedono una quantità di energia che rappresenta la cosiddetta "dose assorbita", la cui unità di misura è il Gray (Gy) corrispondente a 1 J kg^{-1} . Il cobalto 60 (^{60}Co) è il radioisotopo gamma emettitore più largamente utilizzato nei processi industriali di irraggiamento e deriva dal bombardamento neutronico del ^{59}Co esistente in natura. Dosi di 60 kGy sono normalmente usate per sterilizzare bags di materiale multistrato e di grandi dimensioni. In questo caso l'effetto sterilizzante è dovuto – oltre alla denaturazione di biomolecole essenziali (quali enzimi e acidi nucleici) – alla tossicità di alcuni prodotti della radiolisi dell'acqua. L'irraggiamento con radiazioni ionizzanti richiede impianti complessi e costosi e molte precauzioni nell'utilizzo, ma non lascia residui sul materiale e non altera quelli più termosensibili.

13.3 Operazioni di risanamento termico di alimenti confezionati

Pur determinando indesiderati effetti secondari dal punto di vista sensoriale e nutrizionale di molti alimenti e bevande, il calore è sicuramente il mezzo di risanamento più largamente utilizzato in campo alimentare per estendere la conservazione e garantire standard di sicurezza

igienica. Temperature e modalità di erogazione del calore consentono di modulare gli effetti desiderati, potendosi ottenere solo un'inattivazione enzimatica, una distruzione delle specie patogene (pastorizzazione) o una pressoché completa inattivazione sia di tutte le forme microbiche vegetative sia delle loro forme di resistenza (sterilizzazione commerciale). Le più comuni operazioni termiche possono essere definite "post trattamenti", in quanto fanno seguito all'operazione di confezionamento e determinano contemporaneamente effetti di risanamento sull'imballaggio e sul suo contenuto; non meno importanti, tuttavia, sono operazio-

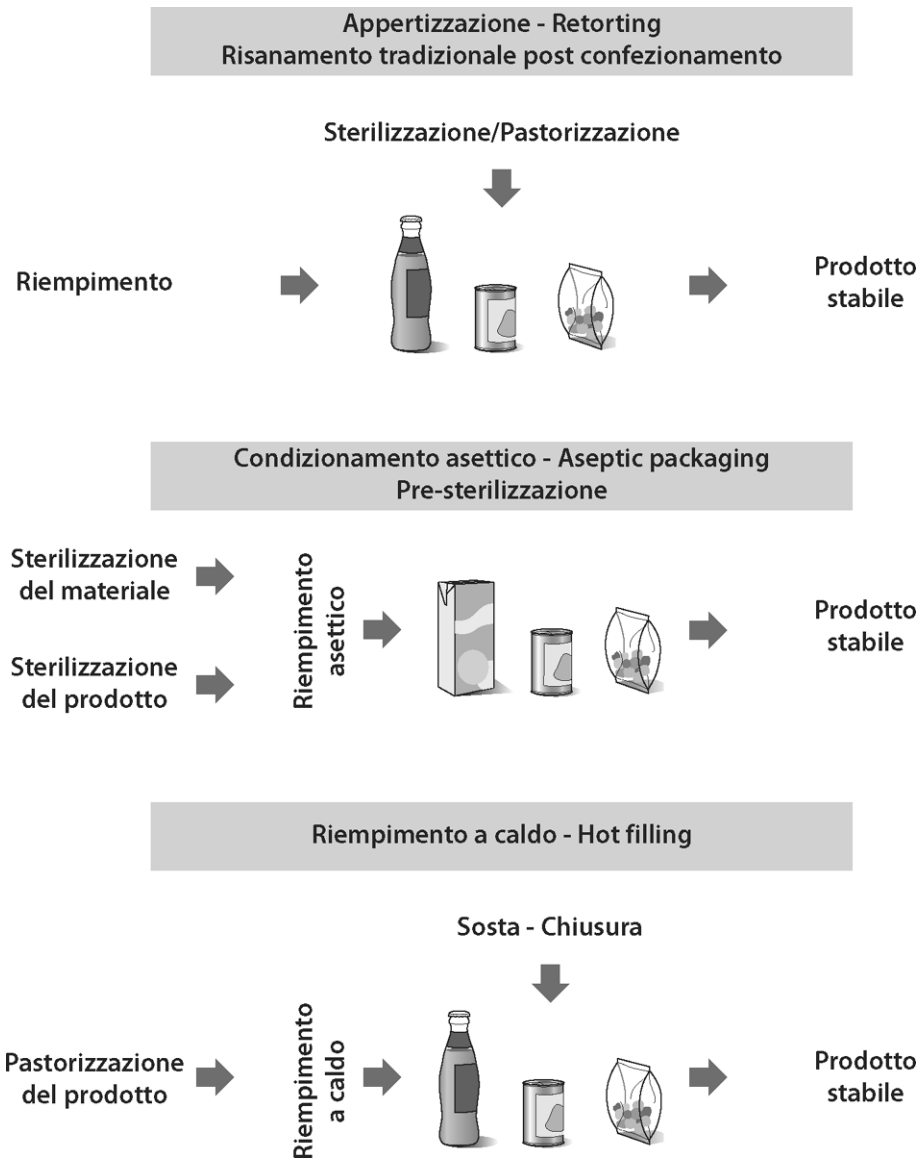


Figura 13.2 Diverse modalità di risanamento termico dei prodotti confezionati.

ni come il riempimento a caldo o il condizionamento asettico, dove il risanamento del packaging e quello dell'alimento risultano di fatto separati e indipendenti (figura 13.2).

13.3.1 Riempimento a caldo

Con questa tecnica il prodotto viene portato a una temperatura di almeno 80-85 °C (quindi pastorizzato in modo indipendente dal contenitore), introdotto nell'imballaggio, chiuso ermeticamente con un parziale vuoto o con un getto di vapore sterile e raffreddato dopo qualche minuto. Se l'alimento è acido ($\text{pH} < 4,5$) o leggermente alcolico, queste condizioni sono sufficienti per inattivare le forme microbiche più sensibili al calore, presenti sia nell'alimento sia sulla superficie dell'imballaggio. Un movimento rotatorio o il capovolgimento dell'imballaggio può servire per garantire che tutti punti del contenitore e della chiusura, siano sanificati. Per poter essere sanificati con questa tecnica – largamente usata per succhi di frutta, salse e marmellate – gli imballaggi e gli accessori di chiusura devono avere precise caratteristiche di resistenza termica, indeformabilità meccanica ed ermeticità a caldo. Per le modalità di riempimento e di chiusura, quando si raffredda la confezione si trova in condizioni ipobariche: un parziale vuoto determinato dalla contrazione e dalla condensazione degli aeriformi presenti che erano stati dilatati dal calore; la chiusura e le pareti dell'imballaggio devono quindi garantire che questa condizione di ridotta concentrazione o assenza di ossigeno persista nel tempo. Flaconi di vetro e chiusure metalliche sono normalmente utilizzati per il riempimento a caldo, che può comunque essere applicato a imballaggi semirigidi costruiti con polimeri che sopportano agevolmente le temperature in gioco (come PP, PET, HDPE e PC), sempre che la permeabilità delle pareti lo permetta.

13.3.2 Pastorizzazione e sterilizzazione termica di alimenti confezionati

Il modo più classico e tradizionale di rendere stabili a temperature refrigerate (semiconservate) e a temperatura ambiente (conservate) gli alimenti è applicare un trattamento termico dopo il confezionamento, attraverso sistemi che possono essere discontinui (autoclavi) o continui (tunnel). Queste post-pastorizzazioni o post-sterilizzazioni, di fatto, applicano il principio della cosiddetta "appertizzazione", dal nome di Nicolas Appert (1749-1841), cuoco francese al servizio di Napoleone che, si racconta, per primo utilizzò il calore per rendere stabili alimenti chiusi in imballaggi di vetro, grazie a capsule sigillate con stagno fuso. Anche in quel caso, probabilmente, più che l'uso del calore, fu innovativo e determinante la scelta accorta di materiali e tecniche di riempimento. Oggi quel principio si applica, oltre che ai contenitori di vetro e di metallo, anche a packaging flessibili, multistrato e performanti, al punto da essere definiti imballaggi sterilizzabili o *retortable pouches/retortable trays/retortable cartons*. La tabella 13.1 presenta le strutture e le principali caratteristiche dei più classici imballaggi sterilizzabili. In estrema sintesi le fasi dei processi di pastorizzazione e sterilizzazione di alimenti già confezionati prevedono: il riempimento, l'eliminazione dell'aria, la chiusura ermetica, il trattamento termico alla temperatura e per il tempo necessari al fine stabilito, il raffreddamento, l'ispezione, l'etichettatura e le ulteriori operazioni di confezionamento secondario. In quasi tutte queste fasi le caratteristiche costruttive e le proprietà del packaging risultano determinanti per il conseguimento dell'obiettivo.

Sia in fase di raggiungimento della massima temperatura di trattamento del prodotto sia nella successiva di raffreddamento, è in genere richiesta la più alta velocità possibile di scambio termico. Tale velocità è influenzata – oltre che dalle caratteristiche del fluido riscaldante e dell'impianto e dalla capacità termica del prodotto – anche dalle proprietà del mate-

Tabella 13.1 Principali caratteristiche degli imballaggi sterilizzabili

	Barattoli metallici	Vasi di vetro	Buste/vassoi flessibili	Contenitori in cartoncino poliaccoppiato
Materiali	Banda stagnata, alluminio	Vetro di classe A o B	PET/Al/PP PET/PA/Al/PP PET/PA/PP PA/PP PET/PVDC/PP PET/EVOH/PP SiO _x PET/PA/PP PP/PVDC/PP PP/EVOH/PP	PP/carta/PP/Al/PP PP/carta/PP/EVOH/PP
Sistema di chiusura	Aggraffatura	Accessorio di chiusura	Termosaldata	Termosaldata
Barriera ai gas	Eccellente	Eccellente	Variabile	Variabile
Peso	Medio	Pesante	Modesto	Modesto
Velocità di produzione	Veloce	Medio	Lento	Lento
Penetrazione del calore	Lento	Lento	Veloce	Veloce
Imballaggio secondario	Non necessario	Non necessario	Necessario	Non necessario
Comodità d'uso	Non eccellente	Buona	Eccellente	Eccellente
Riciclo	Buono	Ottimo	Variabile	Variabile
Logistica	Non eccellente	Non eccellente	Eccellente	Eccellente

riale di confezionamento utilizzato. In particolare, oltre allo spessore, alla forma e alla conducibilità termica, che influenzano la dinamica delle variazioni di temperatura, è necessario prestare attenzione alla resistenza meccanica alle variazioni termiche, che può suggerire – in particolare per gli imballaggi di vetro – di rallentare la velocità di riscaldamento/raffreddamento per evitare rotture o perdite di ermeticità. Ciò che solitamente viene registrato come profilo del trattamento termico è la differenza (ΔT) tra la temperatura del prodotto e quella del fluido riscaldante o raffreddante rispetto al tempo, così come proposto nella figura 13.3, dove ΔT è riportato in scala logaritmica. Le curve ottenute sono caratterizzate da un tempo di ritardo (j , nella figura) seguito da un tratto ad andamento rettilineo. La pendenza di queste curve (f , nella figura) è da mettere in relazione con le caratteristiche del sistema utilizzato: prodotto, imballaggio, sistema di riscaldamento/raffreddamento; il tempo di ritardo, invece, dipende dal punto in cui viene misurata la temperatura, quindi dalla forma del contenitore, e i formati degli imballaggi flessibili sterilizzabili consentono, in genere, di ridurre al massimo questo tempo.

In relazione alle caratteristiche del packaging, anche le variazioni di pressione assumono particolare importanza in queste operazioni di sanitizzazione. Ovviamente al crescere della temperatura aumenta anche la pressione degli aeriformi all'interno dell'imballaggio e ciò può determinare conseguenze negative sull'ermeticità e sull'integrità di quest'ultimo. La pressione totale all'interno di un package sottoposto a riscaldamento è determinata dall'aria

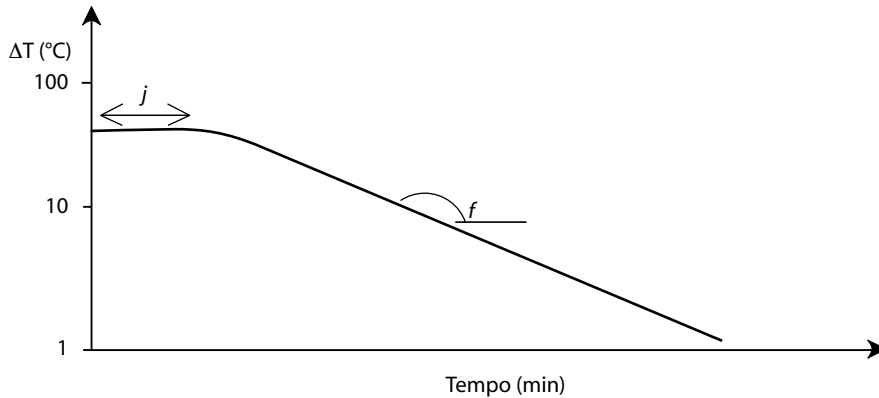


Figura 13.3 Profilo termico caratteristico di un processo di riscaldamento/raffreddamento di un alimento confezionato

o dai gas in esso contenuti, come pure dal vapor d'acqua presente. Secondo la legge di Dalton, in ogni istante la pressione totale (P_{tot}) sarà data dalla somma delle pressioni parziali degli aeriformi presenti:

$$P_{tot} = P_{pg} + WVP \quad (13.1)$$

dove:

P_{pg} è la pressione parziale dei gas presenti;

WVP è la tensione del vapor d'acqua, quindi la pressione parziale del vapore;

La P_{pg} può essere stimata alla temperatura $T(K)$ dalla legge dei gas perfetti:

$$P_{pg} = \frac{P_{p_{gi}} UFV_i T}{T_i [UFV - \beta V_a (T - T_i)]} \quad (13.2)$$

dove:

$P_{p_{gi}}$ è la pressione parziale dei gas presenti, alla temperatura iniziale;

UFV e UFV_i sono i volumi non occupati dall'alimento (spazio di testa), rispettivamente alla temperatura finale e a quella iniziale;

V_a è il volume iniziale dell'alimento;

T e T_i sono rispettivamente la temperatura finale e quella iniziale;

β è il coefficiente di espansione termica volumica dell'alimento.

La WVP può essere ricavata da tabelle che riportano il valore della pressione del vapore alle diverse temperature (come la tabella 4.9 di p. 88) o calcolata con la legge di Clausius-Clapeyron (equazione 4.18).

Quando si impiegano imballaggi fragili (come quelli di vetro) o flessibili (come quelli di plastica), per evitare rotture e danneggiamenti è indispensabile contrastare questa pressione, eguagliandola con una contropressione di aria o di aria e vapore, sia nelle fasi di riscalda-

mento sia in quelle di raffreddamento. Nel caso di imballaggi rigidi (di vetro o metallo) un modesto spazio di testa (UFV, unfilled volume) conduce a pressioni interne molto alte, che possono essere comunque pericolose per l'integrità del contenitore. Per questo, per garantire un sufficiente volume anche in seguito all'espansione termica del prodotto, si suggerisce di mantenere uno spazio libero superiore al 7%. Il problema è meno sentito per gli imballaggi flessibili, per l'espansione che questi possono avere unitamente a quella del prodotto.

13.3.3 Condizionamento asettico (aseptic packaging)

Consiste nel risanare il materiale o il contenitore in un'operazione diversa da quella di pastorizzazione o sterilizzazione dell'alimento, operando successivamente il riempimento e la chiusura in un ambiente sterile. Il risanamento del prodotto alimentare e quello dell'imballaggio, di fatto, avvengono prima dell'operazione di riempimento e in modo indipendente, al contrario di ciò che avviene in quanto descritto finora. Introdotto inizialmente per prodotti liquidi, il condizionamento asettico è oggi molto diffuso anche per prodotti viscosi e per liquidi contenenti particolati. Separando l'operazione di risanamento dell'alimento da quella della confezione è possibile decontaminare il materiale o l'imballaggio con mezzi specifici e diversi dal calore, contenere il costo energetico, ridurre i tempi dell'operazione e utilizzare imballaggi leggeri ed economici. Per lo stesso motivo e operando su prodotti "free flowing" è possibile adottare diagrammi termici HTST (high temperature, short time) e anche raffreddare molto rapidamente il prodotto, ottenendo una migliore preservazione delle qualità nutrizionali e sensoriali dei prodotti, rispetto ai processi che prevedono trattamenti termici post confezionamento.

I processi adottati per risanare gli alimenti nel condizionamento asettico sono tutti continui; per lo più termici, sia diretti (insufflazione di vapore nel prodotto) sia indiretti (riscaldamento mediante uno scambiatore di calore), portano il prodotto a temperature tra 130 e 145 °C per pochi secondi, per poi raffreddarlo molto rapidamente, prima del confezionamento. Recentemente però sono stati proposti, destando notevole interesse, sistemi fisici di risanamento diversi: filtrazione amicrobica, riscaldamento ohmico (che sfrutta il riscaldamento prodotto dalla resistenza al passaggio di corrente elettrica) e sistemi che sfruttano campi elettrici pulsati. L'obiettivo è ridurre il costo energetico e aumentare la selettività del trattamento, riducendo i danni sensoriali connessi al trattamento termico tradizionale. I diagrammi termici adottati in combinazione con il condizionamento asettico, tuttavia, sono già molto più vantaggiosi di quelli adottati nei sistemi tradizionali: come risulta evidente dalla figura 13.4, i tempi di esposizione al calore sono assai inferiori poiché le temperature usate sono molto più elevate. La trattazione delle peculiarità dei diagrammi HTST esula dagli scopi di questo testo, ma è utile ricordare che i fenomeni di distruzione dei microrganismi hanno energie di attivazione molto più alte di quelle delle principali reazioni di decadimento sensoriale; pertanto un aumento della temperatura accelera molto più i primi che le seconde, conducendo a prodotti stabili e meno degradati.

Le tecniche adottate per sterilizzare il packaging sono più diversificate di quelle impiegate per sanitzare gli alimenti e le bevande. Oltre alla sterilizzazione del materiale flessibile mediante bagno in acqua ossigenata al 35% (sistema comunemente adottato per gli imballaggi in cartoncino poliaccoppiato), sono impiegati molti dei sistemi di risanamento dei materiali descritti nel paragrafo 13.2.3. Molto utilizzate sono le radiazioni UV, in associazione con alcoli e altri prodotti chimici, e le radiazioni ionizzanti. La scelta del mezzo di risanamento, comunque, è strettamente legata al tipo di materiale o di contenitore: alla sua forma, alle sue caratteristiche di bagnabilità, alla sua resistenza alle sostanze chimiche utilizzabili e

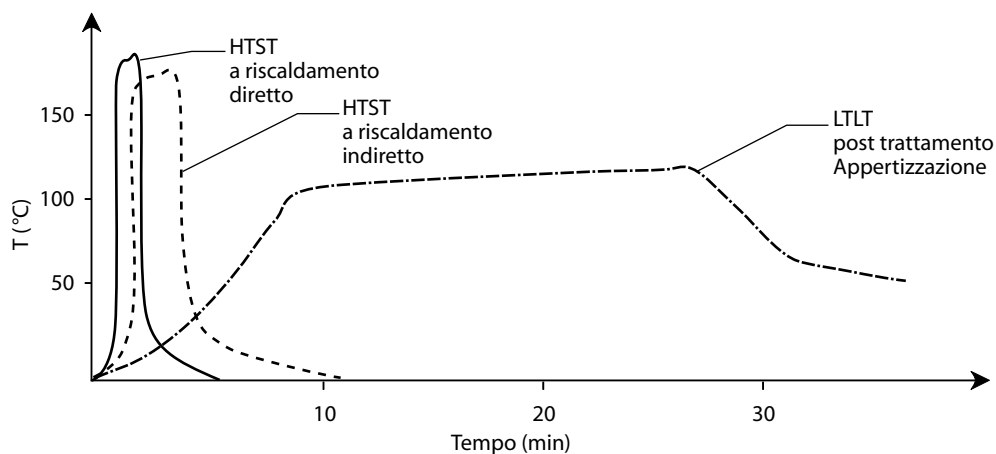


Figura 13.4 Diagrammi termici impiegati nel condizionamento asettico (HTST) a confronto con una sterilizzazione tradizionale (LTLT), trattamento post confezionamento per una conserva.

Tabella 13.2 Principali sistemi di condizionamento asettico in uso o proposti per diversi sistemi di confezionamento

Sistemi commerciali	Packaging	Sterilizzante	Prodotto
Gasti, Metal Box, Tetra Pak, Combibloc, International Paper, LiquiPak	Contenitore di cartoncino poliaccoppiato, preformato e FFS	H ₂ O ₂ spray, bagno di H ₂ O ₂ , UV associati a sostanze chimiche	Numerosi prodotti lattieri liquidi, succhi di frutta, vini
Prepac, Bosch, Thimmonier	Buste di varie strutture composite	Bagno di H ₂ O ₂	Numerosi prodotti lattieri liquidi, succhi di frutta, derivati del pomodoro
Bosch, Connofast, Freshfill, Gasti, Serac, Continental Erca	Corpi cavi e vassoi termoformati	Calore di formatura, bagno di H ₂ O ₂ , H ₂ O ₂ spray	Creme, budini, molti prodotti lattieri liquidi
Benco, Rommel, Serac, Siedel, Remy, Stork, Shibuya, Ampack	Bottiglie, flaconi, corpi cavi soffiati in plastica	Calore di formatura, H ₂ O ₂ immersione, H ₂ O ₂ spray	Yoghurt, dessert, succhi, farmaceutici, latte, creme
Scholle, Liqui-Box, FranRica	Bag in box	Radiazioni gamma, vapore saturo	Prodotti acidi, puree di frutta, derivati del pomodoro
Dole, Rheem, FranRica, Cherry-Burrel	Barattoli, fusti metallici, bombole per aerosol	Vapore saturo, calore secco	Numerosi prodotti liquidi, concentrati e puree vegetali
Seac, Remy	Bottiglie e vasi di vetro	Vapore saturo, calore secco	Latte, succhi

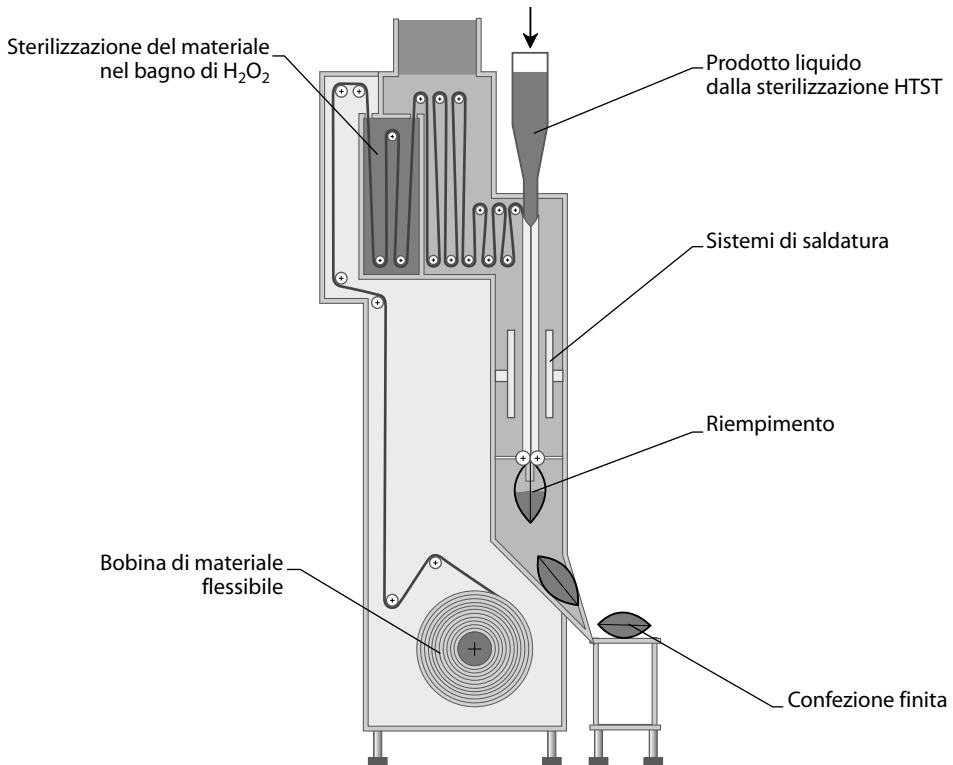


Figura 13.5 Sistema per il condizionamento aseptico in form fill seal di un liquido alimentare in una busta flessibile.

alla temperatura. Effettivamente, numerosi materiali e contenitori differenti vengono oggi riempiti in aseptico; la tabella 13.2 riporta un quadro generale dei sistemi proposti o già in uso commercialmente. Come risulta dalla tabella, nella maggior parte dei casi i sistemi di condizionamento aseptico utilizzano imballaggi flessibili. Impiegando film plastici e strutture multistrato, è possibile sterilizzare il materiale molto efficacemente ed economicamente con mezzi chimici e, soprattutto, la possibilità di formare il contenitore all'atto del riempimento (form fill seal, vedi la figura 13.5) aggiunge efficienza, velocità e unicità di controlli all'intero processo.

Particolarmente problematico, in ogni caso, è mantenere l'asepsi durante il riempimento e in ogni punto dell'impianto di condizionamento aseptico. Al contrario dei sistemi di post sterilizzazione – per i quali è in qualche modo sufficiente garantire il raggiungimento delle temperature efficaci in tutti i punti del prodotto, controllando il flusso termico, e il mantenimento dell'ermeticità –, nel condizionamento aseptico le fonti di possibile contaminazione sono numerose e differenti e molti punti dell'impianto devono essere sottoposti a controlli accurati. Per tale ragione, gli impianti di condizionamento aseptico sono assai complessi e sofisticati e la scelta del materiale e del contenitore è fondamentale. Prima che l'impianto possa produrre in sicurezza è necessario che tutte le superfici e i punti critici delle attrezzature

siano sterilizzati e ciò si realizza in genere mediante circolazione di acqua bollente o di vapore saturo per non meno di 30 minuti a temperature tra 120 e 140 °C.

Ogni valvola, ogni rubinetto, ogni tubo deve essere trattato e controllato. La zona asettica e le zone di connessione con l'esterno e con le altre parti dell'impianto devono essere mantenute sterili durante l'intero ciclo di produzione; ciò si ottiene anche facendo ricorso ad aria sterile, o gas inerte sterile, che mantiene sotto pressione positiva le parti a rischio dell'impianto e, eventualmente, i contenitori prima del riempimento, per evitare una ricontaminazione dall'esterno. I controlli di sterilità sono una parte importante della gestione di questi impianti; vengono condotti, per lo più, collocando nei punti critici dell'impianto strip di materiale inoculato con appositi microrganismi, per verificare su di essi l'efficacia dei trattamenti di sterilizzazione adottati.

Rispetto ai tradizionali sistemi di post sterilizzazione, il successo delle operazioni di riempimento asettico dipende maggiormente dai programmi di assicurazione della qualità, dal controllo dei punti critici (HACCP) e dalle caratteristiche degli imballaggi. Quando si tratta, come nella stragrande maggioranza dei casi, di imballaggi flessibili, la shelf life dei prodotti dipende largamente dalla permeabilità all'ossigeno dei materiali e degli imballaggi finiti.

13.4 Operazioni di risanamento non convenzionale di alimenti confezionati

L'obiettivo di disporre di alimenti stabili, con lunghe shelf life, ma con caratteristiche nutrizionali e sensoriali paragonabili a quelle degli alimenti freschi ha, da tempo, orientato la ricerca e la sperimentazione delle tecnologie alimentari verso soluzioni meno tradizionali, più attente agli effetti indesiderati di quelle convenzionali e spesso combinate tra loro per ottenere il migliore risultato con il minimo intervento. Il concetto di "azioni combinate" nella stabilizzazione dei prodotti alimentari è stato proposto alla fine degli anni Settanta ed è generalmente conosciuto come *hurdle effect*: una serie di ostacoli alla proliferazione microbica (riduzione del pH, controllo dell'attività dell'acqua, atmosfere protettive, potenziale redox, temperatura, blandi trattamenti termici ecc.), nessuno dei quali è applicato a livelli eccessivamente alti e tali da danneggiare l'alimento, ma che nel loro insieme di *azioni combinate* conducono allo stesso risultato di un drastico trattamento termico, con minore dispendio energetico e miglior conservazione della qualità globale. Del resto, nessuna operazione delle tecnologie alimentari risponde alla definizione di ostacolo – *hurdle* – come quella di confezionamento. L'imballaggio è, per definizione, un ostacolo: una barriera che si oppone al passaggio della luce, alla contaminazione, all'ingresso di gas e vapori. Il packaging è, prima di ogni altra cosa, un ostacolo al decadimento qualitativo degli alimenti e ha nello sviluppo di queste tecnologie delicate ma efficaci un ruolo importante, che risulterà più evidente nella parte del capitolo dedicata alle atmosfere protettive e all'imballaggio attivo.

La conseguenza più nota della maggiore attenzione per la preservazione delle caratteristiche sensoriali e nutrizionali degli alimenti conservati è, però, la proposizione di alternative al trattamento termico tradizionale, spesso complessivamente indicate come tecnologie emergenti di trattamenti non termici (*nonthermal food processing technologies*). In questa definizione rientrano le applicazioni di alte pressioni, campi elettrici pulsati, ultrasuoni, radiazioni UV e ionizzanti, campi magnetici oscillanti, luce pulsata, microonde e radiofrequenze. Nessuna di queste *emerging technologies* è ancora divenuta una realtà commerciale, ma su di esse sono riposte molte speranze. Delle principali si tratta nei prossimi paragrafi, con specifico riferimento al ruolo del packaging.

13.4.1 Distruzione microbica mediante microonde e radiofrequenze

Sia le microonde (MW: 300 MHz-300 GHz) sia le radiofrequenze (RF: 3 kHz-300 MHz) possono essere impiegate per generare calore in materiali dielettrici attraverso i fenomeni di rotazione dei dipoli o di polarizzazione ionica (vedi par. 3.4.4). Per le loro frequenze inferiori, le RF hanno una penetrazione maggiore delle MW e potrebbero, in teoria, trovare maggiori applicazioni in campo industriale, specie per prodotti di grandi dimensioni. Assumendo che si propagano alla velocità della luce, le lunghezze d'onda associate a queste frequenze sono comprese tra 100 e 0,1 cm per le MW e tra 100 km e 1 m per le RF; tuttavia negli alimenti e nei materiali di packaging le radiazioni elettromagnetiche sono fortemente rallentate e anche le lunghezze d'onda risultano inferiori, inoltre solo alcune frequenze, tra le molte possibili, trovano reali applicazioni. Le radiazioni vengono generate in un dispositivo elettronico sottovuoto (*magnetron*) separato dal resto dell'impianto e devono essere indirizzate verso il prodotto o la confezione da trattare; in ogni caso sia l'aria, sia il packaging, sia le pareti dell'impianto, per ragioni diverse (per effetto della trasmissione l'aria e il packaging e per fenomeni di riflessione le pareti), non subiscono apprezzabili variazioni di temperatura e solo il prodotto si riscalda.

Negli ultimi cinquant'anni sono state condotte numerose ricerche e sperimentazioni sull'uso di microonde e radiofrequenze per la pastorizzazione e la sterilizzazione, ma le applicazioni industriali sono ancora pochissime. Tuttavia, insieme ad altre modalità non convenzionali di riscaldamento (come il riscaldamento ohmico, a induzione magnetica e i campi elettrici pulsati), continuano a essere di grande interesse, in particolare perché potrebbero ridurre notevolmente il tempo di trattamento e migliorare la qualità sensoriale di molti prodotti complessi già confezionati, come i prodotti pronti di gastronomia.

Per quanto attiene alla possibile sterilizzazione di alimenti confezionati mediante MW, è noto da tempo che le cinetiche di inattivazione microbica prodotte dalle microonde sono sostanzialmente le stesse di un processo termico convenzionale e che gli effetti non termici sulla distruzione microbica, pur noti e documentati, devono essere considerati un valore aggiunto rispetto alle considerazioni sull'efficacia letale del trattamento. Le frequenze delle MW realmente in uso per scopi di risanamento e di riscaldamento corrispondono, per lo più, a 2450 e a 915 MHz: quest'ultima, più efficiente in termini energetici, è la più utilizzata in campo alimentare.

Ancora meno sviluppate delle MW sono le tecnologie che utilizzano le radiofrequenze per sterilizzare o pastorizzare alimenti confezionati. A livello sperimentale, negli Stati Uniti è stato proposto per le razioni militari un sistema a radiofrequenze (27 MHz) in grado di risanare confezioni di grandi dimensioni, fino a 6 libbre di peso o fino a 10 vassoi di grandi dimensioni contemporaneamente. In ogni caso, la ricerca in questo campo ha dimostrato che le RF sono in grado di inattivare le spore microbiche presenti in alimenti già confezionati e risultano efficaci anche se le confezioni sono costituite da laminati con fogli sottili di alluminio. Come le microonde, anche le RF riducono significativamente i tempi di riscaldamento e questo vantaggio è tanto più grande quanto maggiore è lo spessore del prodotto trattato.

Per entrambe queste tecnologie, la scelta dei materiali di confezionamento – che in generale devono essere trasparenti alle lunghezze d'onda utilizzate e possedere basse proprietà dielettriche – è un aspetto molto critico e si ritiene che sia ancora necessario un importante sforzo di ricerca e di conoscenza in questo campo. Per esempio, per molto tempo si è ritenuto pericoloso utilizzare imballaggi di alluminio nelle applicazioni con microonde perché il metallo può dare luogo a fenomeni di archi elettrici, capaci di danneggiare il magnetron e persino gli operatori. In realtà un accurato studio condotto nel 2006, dal Fraunhofer Institute

per conto dell'European Aluminium Foil, ha dimostrato che con semplici precauzioni le microonde possono essere impiegate senza pericolo su vassoi e vaschette di alluminio.

Tra gli aspetti critici del packaging non vi è però solo la trasparenza alle radiazioni. Per esempio, un materiale come il polietilene a bassa densità, che possiede un'elevata trasparenza alle MW e alle RF, ha anche una modesta temperatura di distorsione e l'inevitabile riscaldamento che subisce per conduzione durante il trattamento può deformare l'imballaggio e/o aumentare i fenomeni diffusionali. Per questi sistemi non convenzionali di riscaldamento anche la forma dell'imballaggio, infine, è molto importante per garantire uniformità di riscaldamento e per evitare che angoli o spigoli del prodotto risultino danneggiati da un'esposizione eccessiva al calore generato.

13.4.2 Distruzione microbica mediante radiazioni ionizzanti e UV

L'alta energia e la capacità di penetrazione delle radiazioni ionizzanti (raggi γ e X) e UV possono essere sfruttate per distruggere, dopo il confezionamento, i microrganismi presenti nel prodotto e nell'imballaggio. Come già sottolineato (13.2.3), l'effetto battericida in questo caso non è legato a una variazione di temperatura, ma alla capacità di queste radiazioni di interagire con gli acidi nucleici o con gli enzimi. L'obiettivo è sempre quello di dare stabilità al prodotto, risanando il prodotto stesso e la sua confezione molto rapidamente e senza riscaldarli, quindi senza danneggiare i componenti termolabili. Quando si usano le radiazioni ionizzanti, inoltre, l'effetto risanante è praticamente assoluto ma molto poco selettivo, e insieme agli acidi nucleici si danneggiano anche sostanze (lipidi, proteine) essenziali per la struttura e le caratteristiche sensoriali del prodotto. L'energia di queste radiazioni è elevatissima (1-10 MeV) e per fermarle occorrono schermi di almeno 1 cm di piombo o 6 cm di cemento. Gli impianti sono discontinui e molto complessi, occorrendo una fonte di radiazioni ionizzanti e sistemi adeguati di protezione per gli operatori ed espressamente autorizzati dall'autorità comunitaria. Attualmente in Europa il trattamento con radiazioni ionizzanti è disciplinato dalla Direttiva quadro 1999/2/CE e dalla Direttiva 1999/3/CE, recepite nel nostro Paese con il DLgs 30 gennaio 2001, n. 94. Tali direttive stabiliscono, tra l'altro, che tutto ciò che viene trattato (alimenti o ingredienti) deve riportare in etichetta la dicitura "irradiato" o "trattato con radiazioni ionizzanti". Solo pochi alimenti sono oggi autorizzati in Italia (alcune spezie, tuberi, erbe aromatiche essiccate e condimenti vegetali) e alcuni di questi non per ragioni igieniche ma per ritardarne la maturazione o la germogliazione. In alcuni casi, l'irradiazione potrebbe validamente sostituirsi alla fumigazione chimica che si attua su alcuni alimenti (come il cacao, il caffè e le spezie) fornendo un'alternativa sicura che permette di eliminare la formazione di residui; in alcuni Paesi, infatti, questo trattamento viene applicato anche ai prodotti a base di carne di pollo per eliminare i batteri patogeni. Negli Stati Uniti l'irradiazione è largamente utilizzata per ridurre la contaminazione delle carni macinate. La dose assorbita è limitata a 10 kGy (si prevede un aumento a 45 kGy). Nonostante l'approvazione di enti internazionali autorevoli, come l'Organizzazione Mondiale della Sanità (WHO) e l'Organizzazione per l'Alimentazione e l'Agricoltura (FAO), la tecnica dell'irradiazione alimentare stenta a essere accettata, in particolare in Europa.

Per ciò che riguarda l'uso delle radiazioni UV, molte ricerche sperimentali hanno dimostrato l'efficacia delle lunghezze d'onda della regione ultravioletta nella distruzione dei microrganismi che contaminano la superficie degli alimenti e dei materiali di confezionamento, senza effetti negativi sulla qualità sensoriale degli alimenti. Il limite di questa tecnologia è legato soprattutto alla modesta penetrazione delle radiazioni (enormemente inferiore alle radiazioni ionizzanti) e agli inevitabili effetti di riflessione e assorbimento che ne riducono l'energia.

I sistemi convenzionali producono luce UV in modo continuo e con un grande consumo energetico (tra 100 e 1000 W), mentre i sistemi a luce UV pulsata rappresentano una tecnologia emergente di un certo interesse. La luce generata da questi particolari impianti è un largo spettro di radiazioni, dalle UV (sotto i 400 nm) fino agli IR. Le emissioni UV sono pulsate per brevi periodi, tra 100 ns e 2 ms, ripetutamente in ogni secondo, fornendo un elevato grado di penetrazione a radiazioni che sono fino a 20000 volte più energetiche di quelle della luce solare. Gli impulsi prevengono il riscaldamento e non attenuano l'effetto germicida.

Anche per queste tecnologie le conoscenze disponibili sulle caratteristiche utili degli imballaggi non possono dirsi adeguate e soddisfacenti. Il materiale deve risultare trasparente alle radiazioni e resistente all'irraggiamento, ma è necessario anche comprendere l'effetto di queste energetiche irradiazioni su altre prestazioni dei materiali e degli imballaggi (diffusionali e meccaniche, di saldatura per esempio) e studiare con maggiore dettaglio i fenomeni di trasmissione e riflessione, valutando con particolare attenzione la frazione di luce trasmessa ma deviata per fenomeni di scattering che potrebbe significativamente ridurre l'efficacia delle radiazioni impiegate.

13.4.3 Distruzione microbica mediante alte pressioni

Sottoponendo un prodotto alimentare già confezionato a pressioni comprese tra 2000 e 6000 bar si possono ottenere utili effetti di denaturazione enzimatica e di distruzione dei microrganismi, con minimi danni termici sull'alimento. L'uso delle alte pressioni (HPP, high pressure processing), sviluppato da tempo in campi ben lontani da quello delle tecnologie alimentari, quali la produzione di diamanti sintetici, si sta lentamente affermando come tecnica innovativa molto interessante che consente non solo di pastorizzare alimenti già confezionati, ma spesso anche di ottenere effetti utili per la loro trasformazione (gelificazione degli amidi, coagulazione proteica) o per migliorarne il potere nutrizionale (aumento della digeribilità). Molte trasformazioni chimiche e chimico-fisiche, infatti, sono accompagnate da una diminuzione del volume libero e sono quindi favorite dall'innalzamento della pressione. In base a questo principio si spiegano sia gli effetti di distruzione microbica sia alcune utili trasformazioni di struttura (tabella 13.3). I valori di pressione indicati non sono comunque mai in grado di rompere i legami covalenti; pertanto, le loro conseguenze sulle caratteristiche sensoriali sono sempre modestissime. È noto inoltre che all'aumentare della pressione corrisponde un innalzamento termico, che è in generale tanto maggiore quanto più alta è la temperatura iniziale. L'acqua, per esempio, aumenta di 2,8 °C ogni 1000 bar (100 MPa) a 20 °C

Tabella 13.3 Principali effetti dei trattamenti con alte pressioni

<i>Pressione</i>		<i>Effetto prevalente</i>
<i>bar</i>	<i>MPa</i>	
2.000	200	Modifica delle cinetiche enzimatiche, rottura delle membrane cellulari
3.000	300	Inattivazione reversibile di enzimi, distruzione delle forme vegetative dei microrganismi
4.000	400	Gelificazione degli amidi, denaturazione delle proteine
5.000	500	Inattivazione degli enzimi
6.000-8.000	600-800	Distruzione delle spore, se ad adeguata temperatura

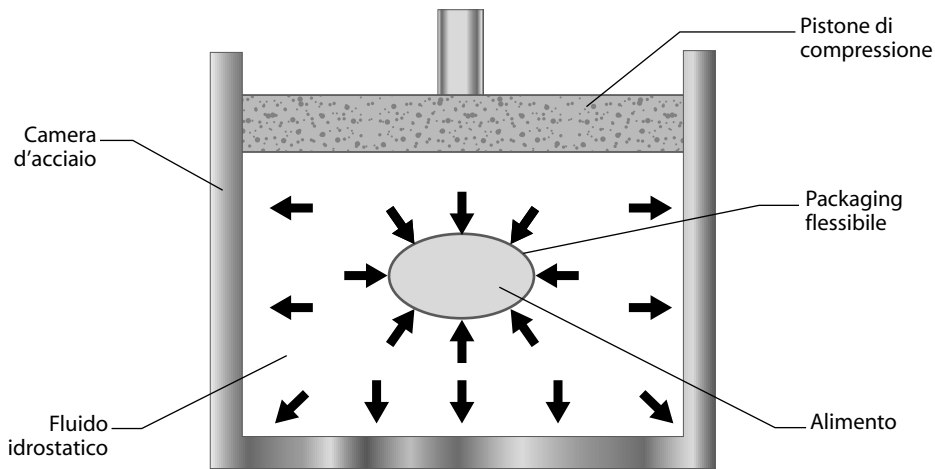


Figura 13.6 Rappresentazione schematica di un sistema per il trattamento con alte pressioni.

e di 4,4 °C a 80 °C. Per gli alimenti questo aumento di temperatura può essere anche maggiore: per il latte intero a 20 °C può essere di quasi 9 °C ogni 1000 bar. Il trattamento ad alte pressioni, inoltre, è indipendente dal volume e la pressione risulta distribuita uniformemente sia alla superficie sia all'interno del prodotto (figura 13.6); di conseguenza i trattamenti sono indipendenti dalla forma e dalla dimensione degli alimenti. Gli effetti della pressione su sistemi complessi come gli alimenti o i microrganismi sono in ogni caso numerosi e diversi, ma una loro trattazione esauriente esula dagli scopi di questo capitolo.

I sistemi oggi conosciuti (discontinui o semicontinui) sono costituiti da camere nelle quali la pressione, generata da un circuito meccanico e idraulico, viene trasmessa al prodotto confezionato dall'acqua (addizionata di agenti anticorrosivi) che riempie la camera (figura 13.6). I trattamenti HPP sono considerati una valida alternativa alla pastorizzazione di prodotti confezionati e, in combinazione con un moderato riscaldamento, appaiono molto promettenti anche come sistemi per produrre conserve stabili a temperatura ambiente. Attualmente sono note applicazioni industriali per prodotti sia liquidi (quali succhi di frutta e salse) sia solidi (prodotti ittici, prosciutto e altri affettati, carni in piccoli pezzi) e pastosi (puree di frutta, in particolare di avocado). Alcuni di questi impianti, dotati di almeno due camere idrostatiche, possono arrivare a produzioni di 10 000 tonnellate all'anno. Una vera sterilizzazione, con distruzione delle spore e dei microrganismi più termoresistenti, si ottiene solo combinando pressioni di almeno 6000-8000 bar a temperature di 90-120 °C. Questa tecnologia, detta *high pressure thermal sterilization* (HPTS), è stata approvata nel 2006 dalla FDA, come efficace sistema di sterilizzazione. Il vantaggio, rispetto a sterilizzazioni di tipo convenzionale, è fondamentalmente legato ai bassi tempi richiesti per raggiungere le temperature efficaci.

Quasi tutti i processi HPP iniziano con il confezionamento del prodotto non trattato in un imballaggio flessibile – o contenente una rilevante parte flessibile nella sua struttura – al quale è affidato il trasferimento al contenuto della pressione esercitata dall'impianto; ciò ovviamente non potrebbe accadere se l'imballaggio fosse totalmente rigido e non deformabile, poiché il prodotto in esso contenuto risulterebbe completamente isolato e non influenzato

dalla pressione esterna all’imballaggio. La scelta del materiale di confezionamento è sicuramente uno step critico di questa tecnologia, per il quale non sono ancora disponibili sufficienti evidenze sperimentali. È possibile che l’effetto combinato di pressione e temperatura si traduca in una variazione delle caratteristiche di permeabilità, ma potrebbero anche manifestarsi difetti di delaminazione, cioè di distacco dei diversi strati del materiale.

I prodotti confezionati vengono successivamente immersi nell’acqua contenuta nella camera; questa viene quindi chiusa e si forza altra acqua al suo interno per aumentare la pressione. Una volta raggiunto, il valore stabilito viene mantenuto per qualche minuto, quindi la pressione viene rilasciata e la camera riaperta.

13.5 Modificazioni di atmosfera

Con l’espressione “modificazioni di atmosfera” può intendersi qualsiasi intervento realizzato in fase di confezionamento (o di conservazione) che altera, qualitativamente e/o quantitativamente, l’atmosfera circostante il prodotto. Fondamentalmente, la modificazione può riguardare il valore della pressione totale (che può essere ridotta o aumentata rispetto a quella atmosferica) o i valori delle pressioni parziali (concentrazioni) dei componenti l’atmosfera, con o senza una variazione della pressione totale. La figura 13.7 sintetizza le diverse modalità possibili per realizzare le modificazioni di atmosfera e le relative denominazioni.

Per quanto riguarda le modificazioni delle pressioni parziali, l’espressione “atmosfera controllate”, spesso ancora impiegata erroneamente, dovrebbe essere utilizzata solo nei casi

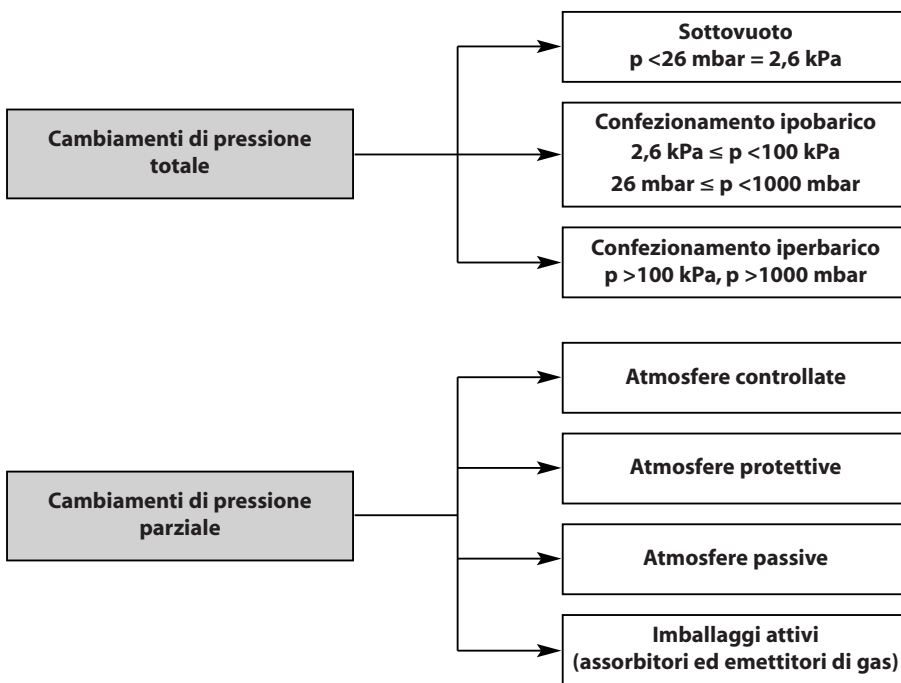


Figura 13.7 Le diverse modalità di modificazione dell’atmosfera.

in cui sia possibile esercitare un reale controllo sulla composizione dell'atmosfera che circonda il prodotto, quindi non per i prodotti confezionati ma per quelli conservati in magazzini convenientemente attrezzati per la conservazione o la maturazione di derrate vegetali o animali, dotati di dispositivi di controllo e correzione della composizione atmosferica. La definizione "atmosfera passive" si riferisce alle modificazioni di atmosfera conseguenti ai metabolismi propri del prodotto (per esempio, la respirazione) e ai fenomeni di trasmissione dei gas attraverso l'imballaggio (permeazione) e non a una volontaria e controllata sostituzione dell'aria con una miscela gassosa di definita composizione. "Atmosfere protettive", come risulterà chiaro più avanti, è sinonimo di "atmosfera modificate", da alcuni anche indicate come "atmosfera attive"; un'espressione non utilizzata in questo testo, che vuole enfatizzare la possibilità di modificare le concentrazioni dei gas all'interno della confezione, con soluzioni di imballaggio attivo.

Per quanto riguarda le variazioni di pressione totale, la differenza tra il confezionamento sottovuoto e quello ipobarico è solo di tipo quantitativo: si suggerisce infatti di utilizzare il termine sottovuoto solo quando il valore della pressione residua è inferiore a 26 mbar. L'espressione "confezionamento iperbarico", infine, è utilizzabile ogni qualvolta il valore della pressione totale interna alla confezione è superiore a quella atmosferica, come accade per tutte le bevande carbonatate.

13.5.1 Principi e funzioni del confezionamento sottovuoto

Il confezionamento sottovuoto consiste nell'estrarre l'aria dalla confezione del prodotto prima di chiuderla in modo ermetico, stabilendo un valore di pressione totale inferiore a quella atmosferica. Il valore di pressione residua raggiunto, come si è detto, discrimina tra confezionamento ipobarico e sottovuoto.

Occorre sottolineare che il valore di pressione totale residua che è possibile raggiungere in una confezione dipende anche dalla natura dell'alimento (figura 13.8); infatti, se l'alimento è umido (cioè contiene una discreta quantità di acqua libera), non sarà mai possibile scendere al di sotto del valore stabilito dalla pressione che esercita il vapor d'acqua a quella temperatura. Per esempio, a temperatura ambiente (20-25 °C) la tensione del vapor d'acqua è di 23-30 mbar e non permetterà di raggiungere valori inferiori. La presenza di umidità ha con-

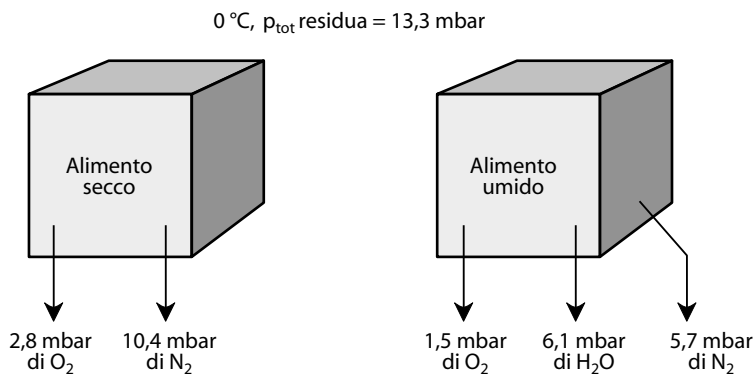


Figura 13.8 Effetto dell'umidità sulla composizione gassosa dell'atmosfera residua.

seguenze anche sulla composizione gassosa dell'atmosfera residua. Se, per esempio, in una confezione contenente un alimento secco si stabilisce una pressione totale di 13,3 mbar a 0 °C, il 21% di tale valore (pari a 2,8 mbar) corrisponderà alla pressione parziale di ossigeno, mentre il 78% (pari a 10,4 mbar) a quella dell'azoto. Nel caso invece di un alimento con una larga quantità di acqua libera, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione totale residua, 6,1 mbar sono da ascrivere alla tensione del vapore d'acqua e 7,2 mbar all'aria. L'ossigeno, pertanto, rappresenterà il 21% di questo valore, cioè 1,5 mbar. In conclusione, un alimento umido posto sottovuoto sarà circondato da una pressione parziale di ossigeno inferiore a quella di un alimento secco nelle stesse condizioni.

13.5.1.1 Effetti della sottrazione d'aria sugli alimenti

Sono state raccolte numerose prove dell'efficacia di questo sistema di conservazione; schematicamente gli effetti positivi sulla conservazione degli alimenti della rimozione dell'aria dalla loro confezione possono essere classificati in:

- effetti principali, relativi alla riduzione/eliminazione dell'ossigeno, un gas presente nell'aria in proporzione pressoché costante in ogni clima e condizione;
- effetti collaterali, legati alla riduzione/eliminazione del vapor d'acqua e di possibili contaminanti di natura biologica e/o chimica dispersi nell'aria.

Effettuando un confezionamento sottovuoto, quindi estraendo l'aria da una confezione, si ottengono sempre tutti i positivi effetti sulla conservazione degli alimenti che sono connessi all'eliminazione dell'ossigeno (effetti principali). Le reazioni che coinvolgono l'ossigeno possono essere di tipo sia chimico sia enzimatico, ed entrambe le tipologie sono importanti per la qualità e la conservabilità degli alimenti (tabella 13.4).

L'estrazione dell'atmosfera comporta però anche un generale effetto degassante, che è caratteristico del condizionamento sottovuoto e ha conseguenze sia positive sia negative sull'alimento. Un'atmosfera umida e calda può arrivare a contenere fino a 50 mg L⁻¹ di acqua;

Tabella 13.4 Effetti dell'ossigeno su sistemi enzimatici e chimici

Sistema enzimatico	Effetti
Catena respiratoria	Proliferazione di muffe Proliferazione di batteri aerobi
Lipasi	Irrancidimento della frazione lipidica degli alimenti
Polifenolossidasi	Imbrunimento di vegetali
Laccasi	Modificazione di colore delle bevande
Reazione chimica	Effetti
Ossidazione fotochimica dei lipidi	Irrancidimento della frazione lipidica degli alimenti
Ossidazione di sostanze aromatiche	Alterazione delle caratteristiche organolettiche (aroma, sapore)
Ossidazione di pigmenti naturali	Degradazione e modificazione del colore (vegetali verdi, carni rosse, bevande ecc.)

un'umidità che, in seguito a una riduzione di temperatura, può condensare nel contenitore chiuso e creare seri problemi di conservazione, specialmente dei prodotti secchi, sia perché può modificare la loro consistenza, sia perché può creare condizioni favorevoli allo sviluppo microbico. L'acqua, inoltre, rappresenta uno dei prodotti terminali della respirazione aerobica e di altri metabolismi, perciò una riduzione di umidità dell'ambiente circostante un alimento, per esempio, influenzerà questi fenomeni per la legge di azione di massa; analoghe considerazioni possono essere fatte per la CO₂ che viene estratta dal prodotto durante il confezionamento. Ma anche altri gas o sostanze volatili, che possono avere un ruolo significativo sulla shelf life del prodotto e sul suo apprezzamento sensoriale, sono influenzati dal trattamento di estrazione dell'atmosfera. La loro distribuzione tra prodotto e atmosfera, per quanto ridotta possa questa essere a seguito dell'evacuazione, può variare influenzando significativamente il gradimento e la conservabilità dell'alimento. La velocità con cui avviene questo passaggio è funzione di almeno tre variabili:

- differenza di concentrazione nell'alimento e nello spazio non occupato dall'alimento (spazio di testa), le cui dimensioni sono quindi particolarmente importanti;
- superficie totale dei pori disponibili per lo scambio gassoso;
- mobilità del gas, ossia la sua diffusività, che in un ambiente rarefatto sarà certamente maggiore che in condizioni normali.

Queste variabili sono di difficile valutazione e, soprattutto, specifiche per ogni alimento considerato. Accanto all'effetto degassante, la rimozione dell'aria che si realizza nei sistemi di confezionamento sottovuoto o ipobarici determina altri effetti, che possono essere definiti disinfestanti e igienizzanti, in quanto corrispondono all'eliminazione di contaminanti entomologici (uova di insetti, larve e persino piccoli insetti adulti), biologici (spore, batteri e muffe) e chimici (sostanze organiche volatili) occasionalmente presenti nello spazio di testa.

L'estrazione dell'aria, in definitiva, ha dunque come effetto positivo e indiretto anche quello di abbassare o annullare la contaminazione complessiva.

13.5.1.2 Sistemi di confezionamento sottovuoto

Esistono diverse modalità per realizzare il "vuoto" in una confezione o in un contenitore. Il sistema detto a "estrazione d'aria" o "vuoto a ugello" prevede che la parte aperta della confezione (l'imboccatura di un vaso o di una bottiglia, o i lembi aperti di una busta o di un sacchetto) sia collegata a un dispositivo di aspirazione (una pompa da vuoto) (figura 13.9).

I livelli di vuoto raggiungibili con tale sistema non sono molto spinti e sono quindi adatti ai prodotti delicati, come i formaggi semiduri caratterizzati dalla presenza di occhiature caratteristiche che potrebbero subire deformazioni esteticamente non accettabili se sottoposti ad alto vuoto.

Il sistema di confezionamento sottovuoto più diffuso è detto "a campana" per la forma convessa della camera in cui viene posta la confezione che deve essere messa sottovuoto (figura 13.10). La confezione viene posta aperta dentro una camera nella quale viene creata la depressione ed effettuata la chiusura finale, generalmente realizzata mediante termosaldatura. Regolando la macchina confezionatrice, il sistema a campana consente di raggiungere differenti livelli di vuoto, in funzione delle caratteristiche del prodotto da confezionare, sino ad arrivare alla pressoché completa estrazione dell'aria. Alti livelli di vuoto, dell'ordine di 3-10 mbar, sono utilizzati per tutti i prodotti poco sensibili agli effetti del vuoto: per esempio, formaggi a pasta dura, carni processate ecc. Alcuni sistemi a campana consentono di lavorare anche

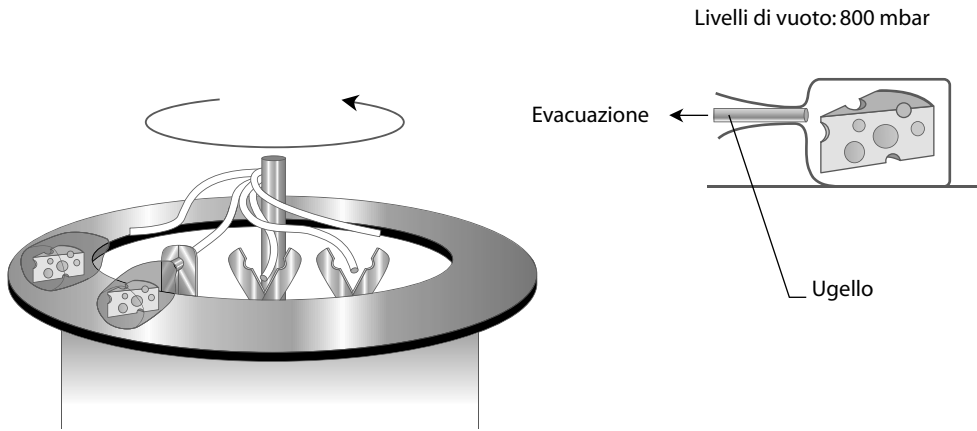


Figura 13.9 Sistema di confezionamento sottovuoto a ugello o a "estrazione d'aria".

prodotti strutturalmente delicati, raggiungendo livelli di vuoto dell'ordine di 400-800 mbar, grazie a evacuazioni meno spinte. Generalmente, questo sistema di condizionamento prevede la chiusura della confezione per termosaldatura o attraverso speciali clip metalliche quando il livello di vuoto richiesto non è molto spinto. I sistemi di confezionamento sottovuoto a campana sono quelli utilizzati prevalentemente nelle linee di confezionamento industriali, garantiscono i valori di pressione residua più bassi e determinano minori inconvenienti nel condizionamento di prodotti liquidi. Benché l'obiettivo del condizionamento sottovuoto/ipobarico sia fondamentalmente quello di rimuovere l'aria per conferire stabilità al prodotto, operando una riduzione della pressione totale si ottiene di fatto anche una riduzione dell'ingombro della confezione, con un guadagno logistico importante.

La forma, la natura e la consistenza dei prodotti alimentari possono, talvolta, essere un problema per le operazioni di confezionamento sottovuoto. È il caso soprattutto dei prodotti granulari o porosi che, a causa della loro struttura, contengono e trattengono una discreta

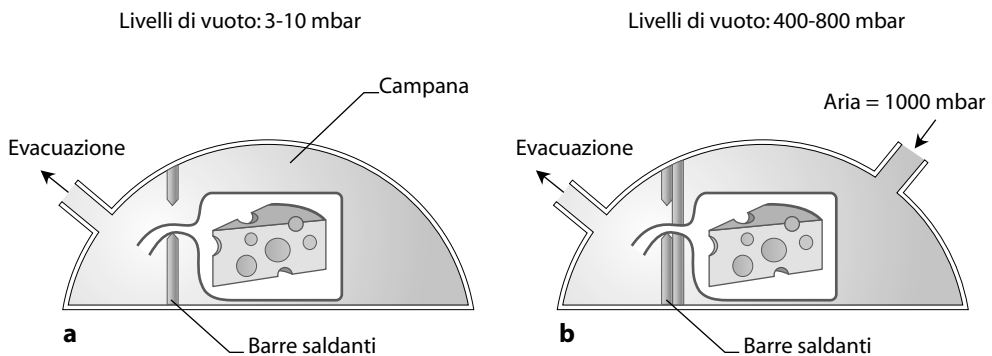


Figura 13.10 Confezionamento a campana in alto vuoto (a) e in basso vuoto (b).

quantità d'aria tra una particella e l'altra o all'interno dei loro pori. Per evacuare in modo efficace l'aria dalle confezioni, può essere necessario prolungare il tempo di confezionamento o preparare il prodotto in modo tale da facilitare l'estrazione dell'aria. Inoltre, durante l'evacuazione dell'aria alcune particelle polverose possono essere veicolate dall'aria in uscita dalla confezione creando problemi nella fase di saldatura del materiale o perfino riducendo la funzionalità delle pompe sottovuoto. In questo caso la soluzione può essere trovata utilizzando piani inclinati su cui porre la confezione, regolando il livello di riempimento o ponendo speciali filtri per polveri prima della pompa da vuoto.

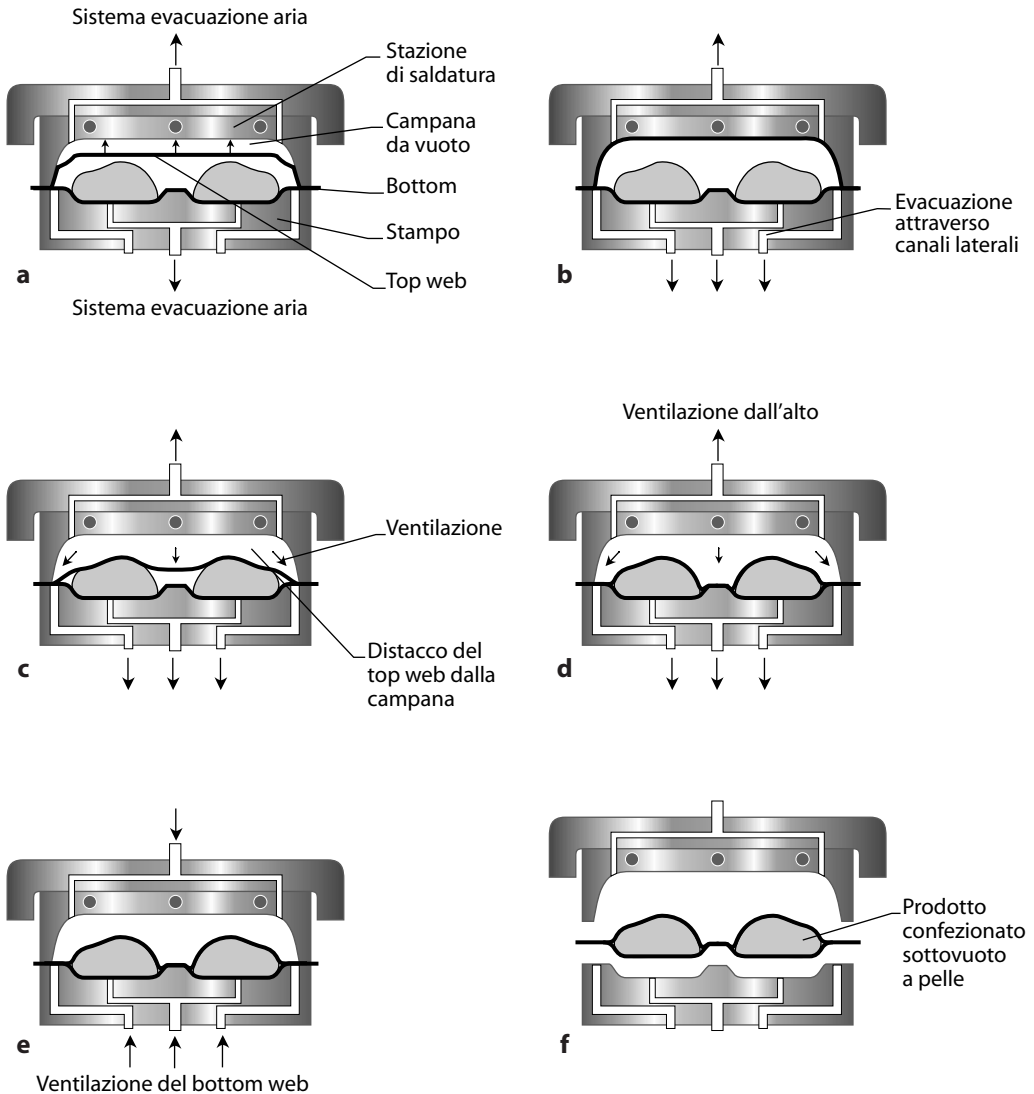


Figura 13.11 Tecnologia di confezionamento a pelle sottovuoto (sistema Darfresh, Cryovac).

Un altro sistema di confezionamento sottovuoto ampiamente utilizzato è detto “a pelle sottovuoto” (VSP, vacuum skin packaging): consiste nell’evacuazione perfetta dell’aria intorno a un prodotto posto su un vassoio, che viene avvolto da un film di materiale plastico in grado di aderire perfettamente al prodotto stesso, senza formare grinze ed eccedenze. Tale materiale, in fase di confezionamento, viene termosaldato al vassoio; deve pertanto possedere buone caratteristiche termiche, meccaniche nonché di trasparenza e di brillantezza per rendere visibile e accattivante il prodotto.

Un sistema a pelle sottovuoto ampiamente utilizzato nell’industria alimentare e sviluppato da Cryovac Sealed Air (sistema Darfresh) consiste nella formatura in linea di laminati rigidi o flessibili con proprietà barriera che andranno a costituire il vassoio (o *bottom*). Una volta posizionato il prodotto sopra il bottom, si procede alla sigillatura con un laminato barriera, flessibile, che si conforma sul prodotto con un effetto seconda pelle. I passaggi salienti di questo sistema sono rappresentati in figura 13.11. Nella figura 13.11a è rappresentato il momento in cui la stazione di saldatura è chiusa. In questa fase viene praticato il vuoto aspirando l’aria dalla parte superiore della campana del vuoto e dalla parte sottostante lo stampo. In questo modo il film che andrà a rivestire il prodotto (*top web*) andrà ad aderire alle pareti superiori della campana da vuoto, richiamato dall’evacuazione dell’aria. Il top web viene scaldato a temperature intorno a 200 °C, mentre l’aria viene evacuata lateralmente dalla confezione attraverso canali laterali (*shits*) (figura 13.11b). Terminata l’evacuazione dell’aria, dalla parte superiore della campana, una lieve ventilazione dall’alto causa il distacco del top web dalla campana (figura 13.11c). A questo punto una piena ventilazione dall’alto permette la termoformatura del top web sul prodotto e la sua saldatura tutto intorno al prodotto stesso. In seguito alla stabilizzazione del vassoio nello stampo raffreddato (figura 13.11d) viene realizzata la ventilazione del *bottom web* (figura 13.11e) e la successiva apertura della stazione di saldatura (figura 13.11f).

13.5.1.3 Scelta del materiale per il confezionamento sottovuoto

Gli aspetti positivi del confezionamento sottovuoto possono essere resi nulli da una scelta inadeguata del materiale da confezionamento. Le materie plastiche sono tutte, in gradi differenti, permeabili ai gas e il vuoto presente nella confezione crea una forza motrice che favorisce il rientro dell’aria ambiente. Per lunghi tempi di conservazione in sottovuoto sono dunque necessari materiali “barriera” in grado di impedire l’ingresso dell’ossigeno per il tempo di conservazione richiesto.

I materiali destinati al confezionamento sottovuoto, inoltre, devono possedere caratteristiche meccaniche tali da sopportare le sollecitazioni tensili indotte dal vuoto e quelle dovute alla durezza di alcuni prodotti alimentari. Generalmente si tratta di materiali coestrusi a base di poliolefine (quali LDPE, EVA e ionomeri) saldanti e di un polimero barriera che può essere EVOH, PA o PVDC. Nel caso di confezionamenti a pelle si deve valutare anche la caratteristica di termoretraibilità dei materiali che, dopo un rapido riscaldamento, si devono ritirare eliminando le pieghe e le grinze determinate dal sottovuoto e ispessendo in alcuni punti il materiale.

13.5.1.4 Comuni applicazioni della conservazione sottovuoto

Il confezionamento sottovuoto è adatto alla conservazione di numerosi prodotti, sia deperibili dal punto di vista microbiologico, ossidativo o enzimatico, sia stabili a temperatura ambiente. Come già accennato, la possibilità di eliminare l’aria (e quindi l’ossigeno) dal con-

tatto con l'alimento contribuisce a inibire la crescita di microrganismi aerobi alteranti, a rallentare le reazioni ossidative oppure lo sviluppo di parassiti infestanti. È tuttavia importante sottolineare che questa tecnologia non deve essere considerata un sistema per prolungare la shelf life di alimenti qualitativamente scadenti, quanto piuttosto un sistema per mantenere inalterate il più possibile le caratteristiche peculiari di un alimento, anche grazie, in alcuni casi, alla combinazione con la catena del freddo o a operazioni quali il congelamento o il surgelamento del prodotto. A tale proposito è bene ricordare che gli alimenti conservati sottovuoto non subiscono il cosiddetto *freezer burning*, ovvero quel fenomeno molto frequente nella congelazione domestica dovuto alla sublimazione dell'acqua superficiale (passaggio dell'acqua dallo stato solido a quello di gas), che porta a conseguenze diverse, quali disidratazione, penetrazione dell'ossigeno negli spazi lasciati vuoti dall'acqua evaporata, nonché alterazioni del gusto e del colore a causa dell'ossidazione provocata dall'ossigeno. Numerosi prodotti alimentari vengono confezionati sottovuoto: carni, formaggi, pesce, verdure, piatti pronti ecc. In questo paragrafo sono prese in considerazione solo alcune categorie, rimanendo per gli approfondimenti a letture specializzate.

Carne e prodotti carnei

Numerose tipologie di carne (manzo, maiale, vitello, pollame ecc.) si prestano al confezionamento sottovuoto. Dal punto di vista microbiologico, l'azione del sottovuoto sulla microbiologia dei prodotti carnei può essere tradotta in una generale azione inibitrice e in una più specifica azione selettiva. L'assenza di ossigeno, infatti, determina un'inibizione anche accentuata sui microrganismi aerobi, con aumento della fase di latenza e riduzione della velocità di crescita. Le condizioni di anaerobiosi provocano una soppressione quasi totale di *Pseudomonas*, mentre si osserva una prevalenza di batteri lattici (in modo specifico di lattobacilli), che inibiscono le Enterobacteriaceae. I microrganismi patogeni, come *Salmonella* e *Clostridium botulinum* sono invece totalmente inibiti se vengono rispettate le condizioni di refrigerazione.

Per quanto riguarda l'aspetto sensoriale, la carne sottovuoto presenta un colore rosso cupo per la presenza di deossimioglobina, che si converte facilmente in ossimioglobina all'apertura della confezione. In alcuni casi, il confezionamento sottovuoto precede il confezionamento in atmosfera protettiva: è noto, infatti, che la frollatura sottovuoto della carne di manzo per almeno 8 giorni influenza positivamente la tenerezza e il sapore della carne, che può essere successivamente lavorata per un confezionamento in atmosfera protettiva.

Anche la carne processata (per esempio, salumi, carne essiccata e affumicata) si presta a tale sistema di condizionamento. Infatti, le caratteristiche più importanti di questi prodotti sono il colore (rosa o rosso) e l'aroma tipico. Queste peculiarità sono fortemente condizionate dall'ossigeno, che determina variazioni di colore (per esempio inverdimento) e crescita di muffe e di microrganismi putrefattivi. Di conseguenza, il confezionamento sottovuoto può contribuire al mantenimento della qualità iniziale dei prodotti. Per i salumi affettati la tendenza attuale è per una preferenza del confezionamento in atmosfera protettiva, sebbene il sottovuoto trovi ampi spazi soprattutto nei reparti di gastronomia della grande distribuzione organizzata.

Formaggi

I formaggi, sia a pasta dura sia a pasta morbida, sono soggetti a contaminazioni da parte di muffe (nei formaggi duri e semiduri) e lieviti (nei formaggi morbidi), che tendono a proliferare sulla superficie del prodotto a causa dell'elevato valore di attività dell'acqua che caratterizza questi prodotti. Anche in questo caso, il confezionamento sottovuoto permette di evita-

re tale inconveniente, che può danneggiare l'aspetto e l'aroma, attraverso l'eliminazione dell'ossigeno indispensabile per la crescita della microflora aerobia. Il confezionamento sottovuoto, inoltre, può impedire l'essiccamento della superficie del formaggio e le reazioni ossidative che possono compromettere il profilo sensoriale. Sebbene l'eliminazione dell'ossigeno sia, nella maggior parte dei casi, indispensabile per una buona conservazione del prodotto, per i formaggi a crosta fiorita è necessario garantire dei livelli di ossigeno adeguati al mantenimento delle croste in buone condizioni. Infine, nel corso della conservazione è possibile la formazione di rigonfiamenti dovuti alla produzione di CO_2 da parte dei formaggi stessi.

I formaggi possono essere confezionati in forme intere o porzionate; a seconda del tipo di formaggio è anche necessario applicare livelli di vuoto differenti. Un vuoto spinto è di solito utilizzato per formaggi a pasta dura, mentre livelli di vuoto più bassi (*soft vacuum*) sono preferibili per formaggi a pasta morbida, spugnosi, con cavità e vacuolature che non resisterebbero alle condizioni di vuoto spinto. La conservazione dei formaggi a temperatura di refrigerazione consente di prolungarne la conservazione, favorendo la distribuzione.

Per alcune tipologie di formaggio, la tecnologia del confezionamento sottovuoto si presta alla realizzazione della cosiddetta "stagionatura nel sacco", ampiamente utilizzata in Europa per formaggi come cheddar, edam, gouda, emmental, pecorino ecc. Questa tecnica prevede il confezionamento sottovuoto delle forme in sacchi termoretraibili a permeabilità controllata in uno stadio precoce della stagionatura, per proseguire la stessa durante la conservazione. In questo modo si ottengono prodotti con alte rese (annullando o minimizzando il calo peso ed evitando la formazione della crosta) e minimi problemi di "toelettatura" nella fase di stagionatura.

Affinché si possa realizzare, è necessario disporre di materiale di confezionamento con adeguate caratteristiche di permeabilità, in funzione della tipologia di formaggio e delle modalità di stagionatura. In particolare è necessario un ben bilanciato rapporto di permeabilità tra ossigeno e anidride carbonica per limitare l'accesso di ossigeno, permettere la fuoriuscita dell'anidride carbonica formatasi per azione di microrganismi ed enzimi ed evitare gonfiore. Il livello di permeabilità è scelto in funzione del tipo di formaggio (microflora, tendenza a formare gas) e delle condizioni di produzione/stagionatura (tempi, temperature).

Sono state proposte numerose strutture differenti per realizzare sacchi anche termoretraibili nei quali fare avvenire la stagionatura dei formaggi. I valori di permeabilità all'ossigeno e all'anidride carbonica di questi materiali variano tra 25 e 1000 e tra 85 e 3700 $\text{cm}^3 \text{m}^{-2} 24\text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$, rispettivamente. La grande variabilità di queste caratteristiche è dovuta, come si è detto, dalle differenti esigenze dei singoli formaggi.

Alimenti confezionati e cotti sottovuoto

Alcuni prodotti alimentari (prodotti carnei, verdure, piatti pronti ecc.) si prestano al sistema di confezionamento e cottura sottovuoto. Utilizzando opportuni materiali di confezionamento è possibile realizzare le seguenti due tipologie di cottura sottovuoto.

- *Cook in-strip off*: prevede la cottura in un involucro sottovuoto, seguita dall'apertura della confezione, per eliminare i liquidi persi (calo di peso), e dal confezionamento nell'imballaggio definitivo.
- *Cook in-ship in*: dopo la cottura nell'involucro sottovuoto il prodotto viene inviato allo stoccaggio o alla commercializzazione.

Nella cottura sottovuoto l'acqua bolle a una temperatura inferiore a 100°C e i componenti alimentari più termolabili e importanti dal punto di vista nutrizionale e organolettico (quali vitamine, proteine e grassi, oltre alle sostanze aromatiche) sono preservati. Per alimenti

come la carne e i prodotti derivati, questa tecnica sfrutta l'assenza o quasi d'aria nell'alimento per eliminare i difetti più comuni dei prodotti cotti legati alla presenza di buchi e fessurazioni. Si migliora anche la tenuta della fetta e la resa, che si traduce in un miglioramento della morbidezza del prodotto rispetto alla cottura tradizionale.

La cottura avviene a temperature comprese tra 70 e 100 °C, per tempi variabili in funzione delle dimensioni del prodotto, utilizzando forni a vapore, a microonde o a bagnomaria.

Generalmente, le strutture utilizzate per i sistemi "cook in" sono multistrato e possono essere ricondotte a due tipologie generali:

- strato saldante (a contatto con l'alimento)/strato barriera/strato esterno;
- strato saldante (a contatto con l'alimento)/strato termoretraibile/strato barriera/strato esterno.

La prima tipologia riguarda soprattutto i prodotti carnei macinati o in pasta, per i quali il film non necessita di particolari caratteristiche di termoretrazione per aderire perfettamente al prodotto, ma è quest'ultimo che, possedendo una certa fluidità, può essere inserito in quantità tali da riempire completamente la confezione ed esercitare una certa pressione sul film plastico. La seconda tipologia è stata invece sviluppata per prodotti carnei interi, il cui confezionamento richiede che la struttura sia termoretraibile durante la cottura per poter aderire perfettamente alla superficie del prodotto. Inoltre, soprattutto nel caso dei prodotti carnei, lo strato a contatto con l'alimento deve permettere, durante la cottura, una vera e propria adesione alla superficie del prodotto confezionato, in modo da prevenire il riversamento degli esudati e dei grassi. Tale fenomeno, conosciuto come *cook-out*, può portare, oltre che a un peggioramento estetico a causa della formazione di bolle tra prodotto e materiale di confezionamento, anche a crescite microbiche indesiderate e a modificazioni di sapore e di consistenza.

13.5.2 Principi e funzioni del confezionamento in atmosfera protettiva

La tecnologia di confezionamento in atmosfera protettiva corrisponde al confezionamento di prodotti alimentari in atmosfere diverse da quella naturale e costituite da miscele di gas in differenti proporzioni: principalmente ossigeno, azoto e anidride carbonica ma, potenzialmente, anche argon, elio e protossido di azoto, tutti definiti "gas d'imballaggio" dalla direttiva europea sugli additivi, recepita in Italia con Decreto del Ministero della Sanità 27.2.1996 n. 209, dopo un lungo periodo di autorizzazioni parziali (tabella 13.5).

Lo stesso decreto consente l'utilizzo di questa tecnica per tutti i prodotti alimentari, senza alcuna restrizione. La tabella 13.6 riassume le principali tappe per il raggiungimento della situazione attuale nel confezionamento in atmosfera protettiva dei prodotti alimentari.

La Direttiva 94/54/CE, che riguardava l'etichettatura dei prodotti alimentari, ha introdotto l'espressione atmosfera protettiva, che deve essere obbligatoriamente indicata in etichetta

Tabella 13.5 Gas autorizzati per il confezionamento in atmosfera protettiva

Anno	Gas autorizzati
1984	Azoto, anidride carbonica
1988	Azoto, anidride carbonica, ossigeno (per le carni fresche)
1994	Azoto, anidride carbonica, ossigeno. Vietate le miscele etanolo/anidride carbonica
1994	Argon, elio e azoto per gli alimenti per lattanti e proseguimento
1996	Azoto, anidride carbonica, ossigeno, argon, elio, protossido di azoto

Tabella 13.6 Alimenti autorizzati per il confezionamento in atmosfera protettiva nel corso degli anni

Anno	Alimenti autorizzati
1984	Paste speciali fresche all'uovo, paste speciali farcite, prodotti da forno, di panetteria, di pasticceria, affettato di prosciutto, di insaccati e di altri prodotti di salumeria (Lista positiva)
1988	Paste speciali fresche all'uovo, paste speciali farcite, prodotti da forno, di panetteria, di pasticceria, affettato di prosciutto, di insaccati e di altri prodotti di salumeria. Carni fresche refrigerate, da macellazione non anteriore a 7 giorni (Lista positiva)
1994	Tutti gli alimenti tranne i formaggi a pasta molle con meno di 75 giorni di stagionatura e i prodotti della pesca (Lista negativa)
1995	Deroga al precedente Regolamento e autorizzazione per i formaggi a pasta molle
1996	Abrogazione di ogni limitazione: tutti gli alimenti

Tabella 13.7 Indicazioni obbligatorie di etichettatura

Anno	Indicazioni
1984	"Prodotto confezionato in atmosfera controllata"
1988	"Prodotto confezionato in atmosfera modificata"
1994	"Confezionamento in atmosfera protettiva"

quando la durata del prodotto è stata prolungata grazie ai gas di imballaggio. Tale denominazione è stata confermata dalle successive direttive, che hanno prima integrato e poi sostituito (Direttiva 2008/5/CE) quella del 1994 (tabella 13.7). Il produttore di alimenti così condizionati ha dunque l'obbligo di riportare in etichetta la dicitura "alimento confezionato in atmosfera protettiva", mentre per le quantità dei gas impiegate e per i relativi effetti svolti, la menzione in etichetta non si ritiene obbligatoria. Sebbene a livello legislativo si debba esplicitamente fare riferimento al termine "atmosfera protettiva", nel linguaggio tecnico-scientifico tale termine è spesso sostituito con "atmosfera modificata" proveniente dalla corrispondente espressione inglese "modified atmosphere packaging", dalla quale deriva l'acronimo MAP.

Attualmente, quindi, si può condizionare in atmosfera protettiva qualunque tipo di prodotto alimentare, senza alcuna limitazione se non quelle di tipo tecnico connesse al singolo alimento. L'industria, infatti, adotta questa tecnologia di confezionamento per prolungare la vita commerciale di carni di tutti i tipi (sia fresche sia trasformate), formaggi freschi e stagionati, prodotti della pesca, caffè, pizze e altri prodotti da forno, paste con ripieno (tortellini, ravioli e simili), ortaggi di vario tipo e frutta, olive, sottaceti e tutta la gamma dei prodotti di gastronomia.

13.5.2.1 Peculiarità del confezionamento in atmosfera protettiva

L'aria che respiriamo è normalmente costituita in media dal 21% di ossigeno e dal 78% di azoto. Come mostra la tabella 13.8, sono inoltre presenti gas minori (come argon e anidride carbonica), umidità in quantità variabile e contaminanti di vario genere (quali spore fungine, cellule microbiche, idrocarburi, prodotti della combustione e inquinanti della più diversa origine e natura). Le atmosfere protettive sono miscele gassose a elevata purezza, prive di ger-

Tabella 13.8 Composizione dell'aria atmosferica

Azoto	78,08% vol
Ossigeno	20,95% vol
Argon	0,934% vol
Anidride Carbonica	0,033% vol
Neon	18,2 ppm
Elio	5,12 ppm
Metano	2,0 ppm
Krypton	1,1 ppm
Idrogeno	0,5 ppm
Biossido di azoto	0,5 ppm
Xenon	0,09 ppm
Acqua	Variabile a seconda dell'umidità
Microrganismi	Variabile
Contaminanti ambientali	Variabile

mi, di umidità e di contaminanti chimici. Sono selezionate e assortite in modo da esercitare effetti positivi sulla conservabilità degli alimenti.

A differenza del confezionamento sottovuoto, che prevede l'allontanamento dell'aria a contatto con il prodotto, la possibilità di ottimizzare quali-quantitativamente la miscela gassosa – per rispondere in modo selettivo alle esigenze di conservazione di specifici alimenti – rende le atmosfere protettive una soluzione di confezionamento estremamente versatile. In altre parole, ciò che rende questa tecnologia peculiare è il ruolo “attivo” che l'operazione di confezionamento assume nel controllare i fenomeni alterativi. Non si tratta, dunque, di una semplice protezione dagli agenti della degradazione, come avviene nel confezionamento tradizionale, né del ruolo “passivo” dell'evacuazione dell'aria dalla confezione, bensì della possibilità di intervenire nel controllo di alcuni fenomeni degradativi.

Lo scopo principale del confezionamento in atmosfera protettiva è preservare nel tempo i livelli iniziali di qualità igienica e sensoriale dei prodotti alimentari più deperibili, al fine di prolungarne la conservazione. Tuttavia, anche nei casi in cui il confezionamento in atmosfera protettiva non garantisca una significativa estensione della conservazione, la tecnica può consentire una presentazione migliore, rispetto al confezionamento sottovuoto. Per esempio una porzione di carne fresca può apparire di un colore più apprezzato, un prodotto caseario presentarsi meno unto in superficie e i salumi offrire fette ben staccate le une dalle altre.

Tabella 13.9 Effetti del confezionamento in atmosfera protettiva sulla shelf life di alcuni prodotti alimentari

Prodotto	Shelf life (settimane)	
	in aria	in atmosfera
Pasta fresca non pastorizzata	<2	3-4
Patatine fritte	<2	3
Pizza	<4	5
Hamburger	<2	4-5
Würstel	<3	>4

L'uso di atmosfere protettive, in tutti i casi, non deve essere considerato come un mezzo di risanamento o di miglioramento qualitativo di un prodotto alimentare scadente ma, piuttosto, come un'operazione tecnologica di supporto che solo unitamente ad altri interventi (il controllo igienico, la refrigerazione, ecc) può raggiungere gli effetti desiderati, estendendo la conservabilità di prodotti deperibili, in altre parole prolungando la shelf life in modo significativo, arrivando a raddoppiare il tempo di conservazione (tabella 13.9).

Nella descrizione delle peculiarità di questo sistema di confezionamento non si può trascurare l'incidenza del costo. Rispetto a un confezionamento tradizionale, generalmente, le atmosfere protettive incidono maggiormente sul costo finale del prodotto; ciò è dovuto a molteplici motivi:

- costo del gas che costituisce l'atmosfera;
- costo del materiale di confezionamento;
- volume dell'imballaggio accresciuto per contenere l'atmosfera necessaria e, quindi, necessità di spazi maggiori per il trasporto e il magazzinaggio;
- controlli da effettuare sulla composizione dell'atmosfera e sull'aria residua attraverso strumentazioni specifiche (analizzatori di gas, gascromatografi ecc.);
- macchine e linee di confezionamento più costose e più sofisticate.

13.5.2.2 Gas di imballaggio e loro effetti sugli alimenti

Come accennato, i gas utilizzati nella formulazione delle miscele per la realizzazione delle atmosfere protettive sono da considerarsi additivi alimentari. Per tale ragione a ciascuno di questi gas è stato assegnato un numero CEE di riconoscimento (contraddistinto dalla lettera E seguita da un numero di tre cifre), così come indicato nel DM 27.2.1996 n. 209.

Nella tabella 13.10 vengono riportate alcune caratteristiche specifiche (solubilità, peso molecolare e densità), che è bene conoscere prima di impiegare il gas per la formulazione dell'atmosfera protettiva in quanto, come si vedrà, possono influenzare anche in modo significativo la riuscita del confezionamento.

L'approvvigionamento dei gas necessari per condizionare in atmosfera protettiva un prodotto alimentare non rappresenta più un problema da tempo. Tutti i principali produttori di gas tecnici forniscono prodotti di qualità (a elevata purezza), spesso in contenitori dedicati all'uso specifico. Le forme di stoccaggio sono diverse a seconda dei volumi richiesti e la scelta del sistema di approvvigionamento (gas compresso o liquefatto) varia in funzione dei consumi e della logistica dell'azienda utilizzatrice. Dai contenitori, che devono per legge es-

Tabella 13.10 Alcune caratteristiche dei gas di imballaggio

Gas	Solubilità *	Peso molecolare (g mol⁻¹)	Densità (kg m⁻³) **	Numero CEE
Ar	0,034	39,55	1,64	E938
CO ₂	0,870	44,01	1,81	E290
He	0,009	4,00	0,16	E939
N ₂	0,016	28,01	1,15	E941
N ₂ O	0,665	44,01	1,82	E942
O ₂	0,031	32,00	1,31	E948

* Espressa come cm³ di gas per cm³ di acqua, a 20 °C e alla pressione parziale di 1 bar (coefficiente di Bunsen)

** A 15 °C e alla pressione di 1 bar

sere collocati all'esterno del fabbricato nel quale è posta la macchina confezionatrice, i gas raggiungono le linee di confezionamento attraverso tubazioni e raccordi, corredati di rubinetti e dispositivi di misura. Nel caso si impieghi gas liquefatto, l'impianto deve essere dotato di un sistema di riscaldamento (detto riscaldatore di utilizzazione o evaporatore o vaporizzatore) che permetta l'evaporazione del gas liquefatto e l'erogazione in rete alla temperatura più idonea.

Per quanto riguarda la CO₂ compressa, è sempre necessario anteporre ai riduttori di pressione un sistema di preriscaldamento per evitare che l'espansione del gas, e il conseguente raffreddamento, provochi la rottura dei manometri. Occorre prestare molta attenzione alle caratteristiche e alla manutenzione delle tubazioni e dei relativi accessori per evitare costose perdite di gas e possibili contaminazioni e danneggiamenti degli alimenti confezionati.

Tabella 13.11 Principali effetti dei gas d'imballaggio

Gas	Effetti principali
Azoto	<ul style="list-style-type: none"> - Nessun effetto biochimico rilevante - Poco solubile - Evita il collassamento del materiale sul prodotto alimentare - Usato in sostituzione dell'ossigeno - Consente di dosare esattamente le concentrazioni di CO₂ o O₂
Argon	<ul style="list-style-type: none"> - È più denso dell'azoto - È più solubile dell'azoto - Compete con l'ossigeno a livello chimico ed enzimatico - Può controllare la respirazione microbica
Protossido di azoto	<ul style="list-style-type: none"> - Nessun effetto biochimico rilevante - Impiegato come propellente per l'erogazione di prodotti liquidi
Elio	<ul style="list-style-type: none"> - Nessun effetto biochimico rilevante - Impiegato nelle atmosfere come traccianti per la rilevazione di difetti di integrità della confezione
Ossigeno	<ul style="list-style-type: none"> - Ossigena la mioglobina (pigmento rosso della carne fresca) migliorando il colore - Attiva le ossidazioni enzimatiche e chimiche - Attiva la degradazione del beta-carotene - È il substrato della respirazione di cellule vegetali e microbiche - Inibisce gli anaerobi stretti
Anidride carbonica	<ul style="list-style-type: none"> - Inibisce la crescita microbica, in particolare dei Gram- - Inibisce la respirazione dei vegetali - Acidifica i liquidi tissutali - Può denaturare alcune proteine - Inibisce gli ormoni vegetali della crescita - Inibisce l'idrolisi delle pectine (evitando la fluidificazione) - Rallenta la maturazione dei vegetali - Riduce i danni da freddo dei tessuti vegetali - Inibisce la degradazione della clorofilla

Il primo obiettivo delle atmosfere protettive impiegate per il confezionamento degli alimenti è, tranne qualche eccezione, l'eliminazione dell'ossigeno dal contatto con l'alimento. La rimozione dell'ossigeno, tuttavia, non è sempre sufficiente per prolungare la conservabilità; in questi casi gli effetti micostatici, batteriostatici e protettivi sui costituenti sensibili e le azioni denaturanti sui sistemi enzimatici indesiderati possono essere ottenuti impiegando anidride carbonica in percentuali differenti. Tutti questi effetti sono, in realtà, proporzionali alla concentrazione dei gas presenti. È quindi indispensabile, per l'ottimizzazione del confezionamento in atmosfera protettiva, conoscere bene gli effetti dei diversi gas sui costituenti degli alimenti e sui microrganismi (tabella 13.11).

Azoto

È un gas quasi del tutto inerte, inodore e insapore, e non altera le caratteristiche sensoriali degli alimenti. Viene utilizzato essenzialmente perché contribuisce al mantenimento del volume della confezione, evitando il collasso che si verifica frequentemente quando si impiegano elevate percentuali di CO₂, che può dissolversi nel substrato. Proprio per le sue caratteristiche di inerzia chimica, l'azoto è inoltre usato per sostituire l'ossigeno, allo scopo di prevenire fenomeni di irrancidimento e inibire la crescita dei microrganismi aerobi, e per diluire alla percentuale voluta la CO₂. L'impiego diffuso di questo gas nella preparazione di atmosfere protettive è giustificato anche dalla sua scarsa solubilità nei prodotti alimentari e dalla sua bassa velocità di permeazione attraverso i materiali di imballaggio, che consentono il mantenimento dell'atmosfera protettiva prescelta nel corso della shelf life.

Argon

L'argon non ha mai trovato larghe applicazioni nell'ambito delle atmosfere protettive sebbene, negli ultimi anni, il suo ruolo appaia ampiamente rivalutato. Il suo principale impiego è come sostituto dell'azoto: infatti, poiché è circa 1,43 volte più denso dell'azoto, può essere fatto scorrere in aria con un regime laminare (come un liquido), senza che vengano a crearsi turbolenze. Al contrario l'azoto, la cui densità è simile a quella dell'aria, determina nell'aria turbolenze e mescolamenti. Pertanto, se non viene applicata un'elevata pressione alla massa di azoto, si viene a creare una miscelazione casuale che porta a una sostituzione non efficace dell'ossigeno presente nell'aria. È stato infatti stimato che un volume di azoto si miscela completamente con un pari volume di aria: inserendo 1 litro di azoto in un vassoio contenente 1 litro di aria, la concentrazione di ossigeno passerà quindi da 20,9 a 10,4%; l'inserimento di un secondo litro di azoto farà cadere la concentrazione di ossigeno residuo al 5,2% e così via. In altre parole, in queste condizioni, sarebbero necessari 8 litri di azoto per portare la concentrazione di ossigeno all'interno della confezione a valori prossimi allo zero.

Avendo maggiore densità, l'argon può essere introdotto a livello del fondo del vassoio, spostando progressivamente verso l'alto la colonna di aria. Se applicato con una modesta pressione, il riempimento è accompagnato da minime turbolenze e miscelazioni con l'aria e un volume di argon può sostituire completamente un volume di aria, riuscendo così a portare a zero il livello di ossigeno. Nei processi di riempimento, l'argon è quindi otto volte più efficiente dell'azoto e, nonostante sia quattro o cinque volte più costoso, il suo impiego è pienamente giustificato.

L'argon è, come l'azoto, un gas inerte, ma è più solubile in acqua e in olio e penetra, dunque, più facilmente nella struttura dell'alimento, portando così a una più rapida sostituzione dell'ossigeno e a una conseguente riduzione delle reazioni di ossidazione. Inoltre, sembra che l'argon competa con l'ossigeno a livello chimico ed enzimatico, poiché i due gas hanno

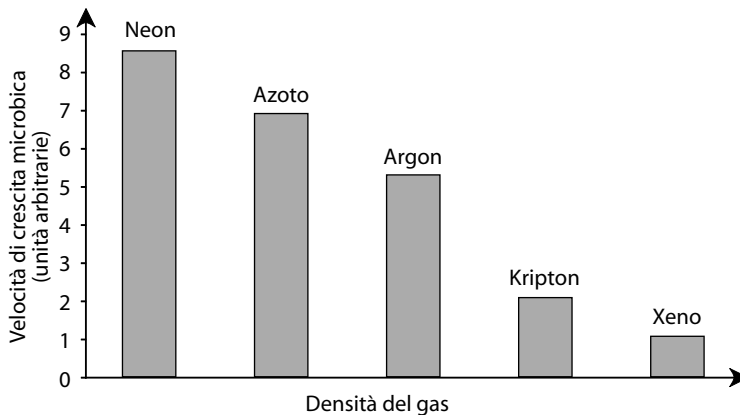


Figura 13.12 Velocità di crescita microbica in funzione della densità del gas.

solubilità e dimensioni molecolari molto simili. Alcuni studi hanno evidenziato, in particolare, che l'argon è un inibitore competitivo degli enzimi respiratori e delle ossidasi e che l'azione è proporzionale alla sua concentrazione molare. Sembra, inoltre, che a differenza dell'azoto, l'argon possa inibire le ossidasi anche in presenza di ossigeno. Ciò si traduce nella possibilità di controllare con maggior efficacia la respirazione post-raccolta dei vegetali e anche la respirazione microbica. A tale proposito, la riduzione dell'attività batterica è in genere fortemente legata alla densità dei gas di confezionamento posti a contatto con l'alimento: all'aumentare della densità, aumenta il loro potere batteriostatico. Il grafico della figura 13.12 presenta la velocità di crescita di una colonia di lievito in atmosfere di diversi gas: si può osservare una proporzionalità inversa tra velocità di crescita e densità dei gas e come in presenza di argon la velocità diminuisca sensibilmente, rispetto all'azoto. Per questi motivi, gli alimenti confezionati con argon richiedono un minor utilizzo di CO_2 .

Altre proprietà atomiche dell'argon contribuiscono ai suoi effetti biologici. Rispetto all'azoto, l'argon presenta, infatti, una polarizzabilità e un potenziale di ionizzazione più elevati; inoltre ha una costante di van der Waals più vicina a quella dell'ossigeno e possiede, come detto, dimensioni simili a quest'ultimo. Tali caratteristiche influenzano la capacità di questo gas di legarsi ai siti attivi per l'ossigeno e di penetrare le membrane.

Le caratteristiche dell'argon impongono, tuttavia, alcune modifiche agli impianti destinati al confezionamento. Essendo infatti più pesante dell'azoto, devono essere usate tubature e linee di pressione con diametro più elevato per ridurre perdite di pressione dovute a resistenze di tipo frizionale e per assicurare, quindi, adeguate pressioni di esercizio.

Protossido di azoto

Il protossido di azoto è un gas più solubile e denso dell'azoto e dell'argon. Non possiede effetti chimici e biochimici rilevanti, ma trova grande impiego come propellente per l'erogazione di prodotti fluidi, come la panna montata e i suoi succedanei.

Elio

L'elio è il gas con le minori dimensioni e, come il protossido di azoto, non possiede rilevanti effetti biochimici. Di conseguenza non viene impiegato per prolungare la conservabilità,

ma può essere utile nelle atmosfere come tracciante, per sfruttare la sensibilità di alcuni sistemi di rilevazione dei difetti di integrità. L'elio, infatti, è presente nell'aria in concentrazione bassissima (circa 5 ppm) e una sua presenza intorno alla confezione può evidenziare microfori negli imballaggi confezionati con miscele gassose che lo contengano in percentuali anche minima.

Ossigeno

Al contrario dell'azoto, l'ossigeno è indispensabile per la vita di numerosi microrganismi; è molto reattivo e la sua rimozione dalle confezioni può, con efficacia, rallentare il decadimento qualitativo di molti alimenti. Tuttavia, la concentrazione di ossigeno da realizzare nel confezionamento dipende fortemente dalla tipologia di prodotto. La frutta e la verdura fresca, anche minimamente lavorate, richiedono determinati livelli di ossigeno per mantenere attiva la respirazione, che è indispensabile per garantire la corretta attività cellulare e quindi la freschezza del prodotto.

Nel caso delle carni confezionate, l'impiego dell'ossigeno è principalmente legato alla stabilizzazione del colore dovuto al suo legame con la mioglobina (Mb), una proteina emica che conferisce la colorazione alle carni. Il colore delle carni fresche è infatti determinato qualitativamente dalle concentrazioni relative delle tre forme che la Mb può assumere: una forma ridotta (con Fe^{2+}) detta deossimioglobina (Mb) di colore rosso porpora, una forma ridotta ma ossigenata (ossimioglobina, MbO_2) di colore rosso vivo (quello più apprezzato dal consumatore) e una forma ossidata (con Fe^{3+}) dal colore più scuro e meno gradito, la metamioglobina (MetMb) (figura 13.13). Può quindi risultare utile l'impiego dell'ossigeno per mantenere la colorazione rossa della carne, evitando l'inscurimento del prodotto per formazione di metamioglobina.

L'azione dell'ossigeno nei confronti dei microrganismi varia in funzione del loro metabolismo. L'ossigeno, infatti, ha un'azione inibente sullo sviluppo dei microrganismi anaerobi stretti (per esempio, clostridi), mentre rallenta in modo diverso lo sviluppo degli anaerobi facoltativi (quali batteri lattici ed enterobatteri). I microrganismi aerobi (come *Pseudomonas* spp.) vengono invece fortemente stimolati dalla presenza di ossigeno. Negli ultimi anni, tuttavia, è stata rivalutata la funzione dell'ossigeno a contatto con gli alimenti e si è diffuso

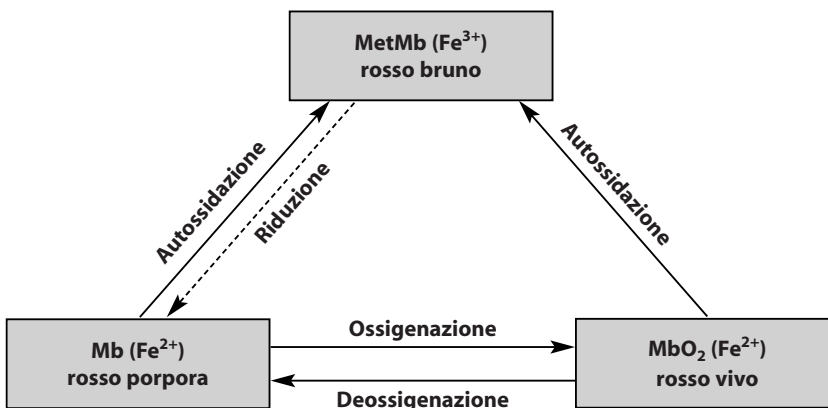


Figura 13.13 Conversione delle diverse forme di mioglobina.

l'impiego di miscele gassose a elevato contenuto di questo gas non solo per le carni rosse ma anche per il confezionamento di alcune tipologie di frutta e verdura, per alcuni prodotti ittici e per prodotti di gastronomia. Il rischio microbiologico associato all'impiego dell'ossigeno è quello di favorire un eccessivo sviluppo delle specie batteriche aerobie (*Pseudomonas* e *Alteromonas*, muffe e lieviti), responsabili del rapido decadimento delle caratteristiche sensoriali del prodotto. Elevate concentrazioni di ossigeno possono però risultare tossiche per tutte le cellule viventi e la teoria più comunemente accettata per spiegare tale fenomeno è quella della formazione di radicali perossidi, sottoprodotti delle reazioni catalizzate dalle ossidasi. Molti microrganismi hanno sviluppato vari gradi di protezione nei confronti di questi sottoprodotti e l'attività della perossidodismutasi ne è un esempio; tuttavia solo poche specie microbiche possiedono tale enzima, e per quelle che ne sono prive l'ossigeno risulta particolarmente tossico anche a concentrazioni molto basse. In definitiva, l'ipotesi che supporta l'uso di elevate concentrazioni di ossigeno è che a livelli del 60-80% questo gas possa inibire in misura pressoché totale ogni forma microbica, come risulta dalla figura 13.14: se alle basse concentrazioni vi è inibizione delle forme aerobiche, ma non di quelle anaerobiche, alle alte potrebbe esservi un'inattivazione globale.

Come si è detto, nel caso dei prodotti di origine animale, il vantaggio delle alte pressioni di ossigeno è da ricercarsi nel suo legame con la mioglobina e quindi nel mantenimento del colore rosso delle carni nel corso della shelf life. Impiegando miscele a elevato contenuto di ossigeno, però, è possibile accelerare i fenomeni di ossidazione.

Nell'ambito dei prodotti ortofrutticoli l'applicazione di alte concentrazioni di ossigeno (superiori al 70%) sembra particolarmente efficace nell'inibizione di reazioni enzimatiche che causano decolorazioni a carico di pigmenti naturali, nella prevenzione della fermentazione anaerobica e nell'inibizione della crescita microbica grazie al prolungamento della fase di latenza. Alcuni lavori sperimentali in questo settore hanno, inoltre, evidenziato che miscele ricche di ossigeno sembrano causare un'inibizione da substrato delle polifenolossidasi coinvolte nelle reazioni di imbrunimento enzimatico.

L'impiego di atmosfere a elevate concentrazioni di ossigeno deve comunque essere compatibile con gli impianti di confezionamento, che richiedono speciali accorgimenti per rendere sicuro l'utilizzo di tali miscele. Concentrazioni di ossigeno superiori a quelle dell'aria presentano un rischio potenziale, poiché l'ossigeno è un comburente che favorisce la com-

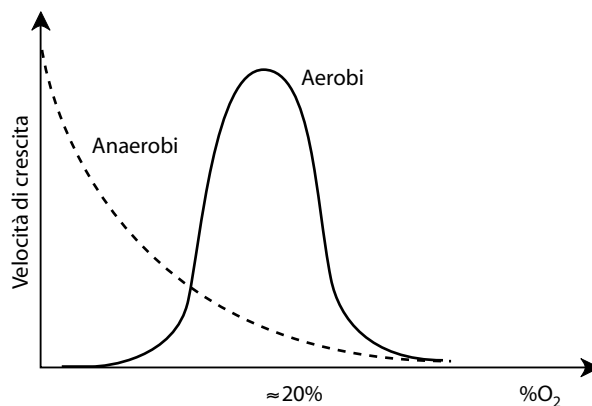


Figura 13.14 Relazione tra concentrazione di ossigeno e velocità di crescita dei microrganismi.

bustione di molti materiali. Pertanto, materiali che normalmente richiedono una temperatura elevata per bruciare, possono rapidamente prendere fuoco in presenza di quantità elevate di ossigeno a partire dalla più piccola fonte di ignizione.

Anidride carbonica

L'anidride carbonica è il gas che ha il maggior numero di effetti positivi e può, per questo, essere considerato il vero elemento attivo delle atmosfere protettive: è il componente più reattivo, anche se non l'unico dotato di specifiche azioni. Molti degli effetti chimici e biochimici segnalati corrispondono a un'efficace azione batteriostatica e/o battericida, a seconda della sua concentrazione e della flora microbica su cui è chiamata ad agire.

Prendendo in considerazione l'azione della CO₂ sull'attività microbica, si osserva il suo duplice effetto: quando i microrganismi si trovano in ambienti sfavorevoli alla loro crescita, basse concentrazioni sono necessarie affinché avvengano le reazioni di rifornimento di intermedi metabolici (reazioni anaplerotiche); alte pressioni parziali di CO₂, invece, sono inibenti per molte specie batteriche. Da numerosi lavori sperimentali risulta che questo gas inibisce in modo particolare i microrganismi Gram negativi; per esempio batteri aerobi appartenenti al genere *Pseudomonas* sono di norma inibiti da livelli di CO₂ del 10-20%.

L'anidride carbonica esplica, invece, un'azione minore sulla crescita dei Gram positivi, che – essendo in gran parte anaerobi o microaerofili – non risentono di una bassa pressione parziale di ossigeno. La crescita di numerosi batteri lattici e di microrganismi patogeni quali *C. perfringens*, *C. botulinum* e *L. monocytogenes* può essere addirittura stimolata dalla presenza di CO₂. Tuttavia, in condizioni particolari, anche i microrganismi anaerobi possono essere inibiti dalla presenza di CO₂. Nelle tabelle 13.12 e 13.13 sono riportati gli effetti della CO₂ sui microrganismi Gram negativi e Gram positivi.

Una delle possibili ipotesi circa l'azione antimicrobica dell'anidride carbonica è legata alla sua solubilità nei liquidi extra e intracellulari; solubilità che, negli alimenti acquosi, aumenta all'aumentare del contenuto umido e al diminuire della temperatura. Pertanto, al diminuire della temperatura, la CO₂ penetra nelle cellule batteriche abbassandone il pH e provocando modificazioni dell'equilibrio enzimatico, che si traducono in un rallentamento del-

Tabella 13.12 Effetti della CO₂ su alcuni microrganismi Gram negativi

Gram negativi	Nessun effetto	Inibizione della crescita	Parziale inibizione della crescita	Stimolazione della crescita
<i>Acinetobacter</i> spp.		X		
<i>Aeromonas hydrophila</i>		X	X	
<i>Alteromonas</i> spp.		X	X	
<i>Campylobacter jejuni</i>		X	X	
<i>Enterobacter</i> spp.	X	X		
<i>Escherichia coli</i>		X	X	
<i>Moraxella</i> spp.		X		
<i>Proteus</i> spp.		X		
<i>Pseudomonas</i> spp.		X	X	
<i>Salmonella</i> spp.		X	X	X
<i>Vibrio</i> spp.		X		
<i>Yersinia enterocolitica</i>		X		

Tabella 13.13 Effetti della CO₂ su alcuni microrganismi Gram positivi

Gram positivi	Nessun effetto	Inibizione della crescita	Parziale inibizione della crescita	Stimolazione della crescita
<i>Bacillus</i> spp.		X	X	
<i>Brochothrix thermosphacta</i>		X	X	
<i>Clostridium botulinum</i>	X		X	X
<i>Clostridium perfringens</i>		X		X
Enterococchi		X	X	
<i>Corynebacterium</i> spp.		X		
<i>Lactobacillus</i> spp.	X		X	X
<i>Leuconostoc</i> spp.		X		
<i>Listeria monocytogenes</i>	X	X		
<i>Staphylococcus aureus</i>		X	X	
<i>Streptococcus</i> spp.	X			
Muffe		X		
Lieviti	X		X	

le funzioni vitali dei microrganismi, la cui fase “lag” (periodo di latenza che precede la fase esponenziale nella curva di crescita) viene enormemente allungata. Una seconda ipotesi si riferisce all’inibizione diretta di alcuni sistemi enzimatici: per esempio l’isocitratodeidrogenasi e la malatodeidrogenasi di *P. aeruginosa* vengono attivamente inibite dalla CO₂. Secondo una terza ipotesi, la CO₂ modificherebbe le proprietà di membrana dei batteri. Dissolvendosi nelle membrane verrebbe a trovarsi tra i due strati di lipidi polari e, interagendo con le catene polari degli acidi grassi, impedirebbe il controllo dell’ingresso e dell’uscita dei soluti dalla cellula. Ciò comporterebbe l’inibizione dei meccanismi metabolici vitali. Tale ipotesi non è completamente accettata, in quanto i microrganismi risentono dell’azione della CO₂ solamente nella fase di latenza, mentre una modificazione del trasporto di membrana influenzerebbe tutte le fasi della crescita.

Globalmente, nelle applicazioni di atmosfere protettive si parla di “effetto anestetico” della CO₂ in quanto l’azione del gas è di tipo inibente/batteriostatica e non sterilizzante. L’effetto più evidente è l’allungamento della fase di ritardo nella crescita dei microrganismi. È stato proposto un parametro per la misura dell’effetto batteriostatico dell’anidride carbonica, detto effetto inibitorio relativo e indicato con RI, che vale:

$$RI = \frac{V_r - V_{CO_2}}{V_r} 100$$

dove:

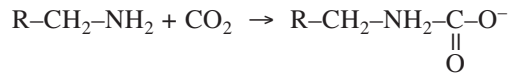
V_r = velocità di crescita di una coltura di controllo in assenza di CO₂

V_{CO_2} = velocità di crescita della stessa coltura in presenza di CO₂

A titolo di esempio:

- *Bacillus cereus*, *Brochothrix thermosphacta* e *Aeromonas hydrophila* hanno un valore di RI pari a 75%;
- *Escherichia coli*, *Streptococcus thermophilus* e *Lactobacillus* spp. hanno un valore di RI pari a 30-50%.

L'anidride carbonica esplica anche un effetto che viene definito "residuo", per cui l'inibizione dello sviluppo microbico persiste per un certo tempo dopo l'apertura delle confezioni e l'esposizione del prodotto all'aria. Questo effetto può essere spiegato dall'assorbimento del gas da parte dei tessuti: quando si introduce un alimento in un'atmosfera contenente alte percentuali di CO₂, la massima parte di questa rimane allo stato libero nello spazio di testa, una parte si dissolve nei liquidi a dare acido carbonico, ione bicarbonato e ioni idrogeno e una parte si lega ai gruppi amminici delle proteine secondo la reazione:



Tale reazione è reversibile, ma molto lentamente a basse temperature. Si crea così una "riserva" di CO₂ ed è probabile che l'effetto residuo sia dovuto proprio al lento desorbimento del gas. A titolo d'esempio viene riportato l'effetto residuo esplicito dalla CO₂ sulla crescita microbica dopo l'apertura di confezioni contenenti carne di maiale (figura 13.15).

Sebbene l'azione dell'anidride carbonica sia considerata proporzionale alla sua concentrazione, in realtà essa dipende anche dal numero e dallo stato dei microrganismi presenti (se lo sviluppo microbico è già in fase esponenziale, l'effetto è molto ridotto) e dalla temperatura. Oltre agli effetti esercitati sui microrganismi, si deve tenere conto dell'effetto della CO₂ sui fenomeni biochimici ed enzimatici degli alimenti. La modificazione dell'atmosfera influenza direttamente il quoziente respiratorio di un tessuto, sia esso animale o vegetale; quando nella miscela è contenuta un'elevata concentrazione di CO₂ e questa si solubilizza all'interno delle cellule, le reazioni di decarbossilazione del sistema respiratorio non possono avere luogo. La succinatodeidrogenasi è l'enzima respiratorio che può risentire di alte percentuali di CO₂. Ciò comporta una modificazione delle concentrazioni dei composti che entrano direttamente nel ciclo di Krebs o che sono a esso correlati. Il blocco del ciclo di Krebs determina l'attivazione della respirazione anaerobica; di conseguenza il metabolismo energetico predominante di-

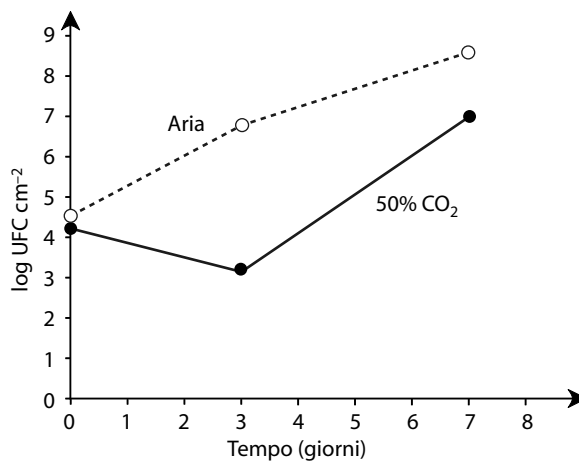


Figura 13.15 Effetto residuo esplicito dalla CO₂ sulla crescita microbica dopo l'apertura di confezioni contenenti carne di maiale.

Tabella 13.14 Coefficienti di solubilità* dei gas in alcuni liquidi a 25 °C e 1 atm

Liquido	CO₂	N₂	O₂
Acqua	0,83	0,016	0,029
Acido acetico	4,68	0,120	–
Alcol etilico	2,70	0,140	8,26**
Olio di oliva	1,34	–	–
Glicerolo	0,83	–	–
Acetone	6,29	0,150	7,42**
Alcol metilico	3,84	0,140	8,23**
Saccarosio (1 M)	–	–	0,58**

* Valori espressi come volumi di gas/volumi di solvente

** Misurati a 20 °C

venta la glicolisi: l'acido piruvico non viene più ossidato, ma decarbossilato a dare acetaldeide ed etanolo, che possono arrecare ai prodotti un notevole danno sensoriale.

La produzione di etilene da parte dei vegetali è correlata alla loro respirazione: questo idrocarburo influenza il processo di maturazione della frutta e, oltre ad attivare la scissione delle pectine, provoca la perdita del colore verde. Impedendo la respirazione, viene inibita anche la produzione di etilene e i processi di cui esso è responsabile.

La concentrazione di auxine e gibberelline diminuisce rapidamente in atmosfere arricchite di CO₂ e ciò comporta un ritardo nella crescita e nello sviluppo dei vegetali.

Tra i gas utilizzati nelle modificazioni di atmosfera, la CO₂ è l'unico ad avere valori di solubilità rilevanti, fondamentali per l'esplicazione dell'effetto antimicrobico, ma spesso tali da causare alcuni inconvenienti. La tabella 13.14 evidenzia una sostanziale differenza tra la CO₂ e gli altri gas e mostra che le problematiche legate alla solubilità delle atmosfere di confezionamento negli alimenti sono unicamente imputabili alla CO₂; si può infatti osservare che la CO₂ è largamente solubile in acqua ma anche negli alcol e nei grassi.

Come già segnalato, la solubilità dell'anidride carbonica è largamente influenzata dalla temperatura e cresce esponenzialmente al diminuire di questa (figura 13.16). Ciò sottolinea l'importanza di mantenere la catena del freddo nelle applicazioni di atmosfera modificata per i prodotti umidi, in quanto la CO₂ esplicherà i suoi effetti antimicrobici più efficacemente alle basse temperature, alle quali mostra la più alta solubilità.

Sebbene l'inibizione della crescita microbica in alimenti confezionati in atmosfera protettiva sia strettamente funzione della concentrazione di CO₂ disciolta, occorre comunque ricordare che la CO₂ disciolta dipende direttamente dalla quantità di CO₂ gassosa, presente nello spazio di testa della confezione, secondo la legge di Henry:

$$C_{CO_2} = k_{CO_2} P_{CO_2}$$

dove:

C_{CO_2} = concentrazione di anidride carbonica disciolta nella fase acquosa (mg mL⁻¹);

P_{CO_2} = pressione parziale di CO₂ nello spazio di testa (bar);

k_{CO_2} = costante di Henry (mg mL⁻¹ bar⁻¹).

La k_{CO_2} per l'acqua è dipendente dalla temperatura, dalla pressione parziale di CO₂ e dall'ossigeno disciolto secondo la relazione:

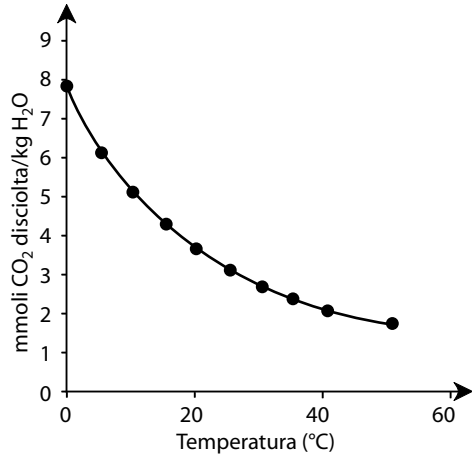


Figura 13.16 Influenza della temperatura sulla solubilità dell’anidride carbonica in acqua a 1 bar di pressione parziale.

$$k_{CO_2} = 3,36764 + 0,07 (1 - C_{CO_2}) - (0,014 - 0,00044 C_{O_2}) P_{CO_2} - 0,12723 T + 2,8256 \times 10^{-3} T^2 - 3,3597 \times 10^{-5} T^3 + 1,5933 \times 10^{-7} T^4$$

dove:

T = temperatura (°C);

C_{O_2} = concentrazione di O₂ disciolto nella fase acquosa (mg L⁻¹).

Proprio in virtù di queste caratteristiche chimiche, la solubilità della CO₂ differisce da prodotto a prodotto, come risulta dalla tabella 13.15, che riporta i valori di solubilità a 7 °C dell’anidride carbonica in alcuni alimenti. Quando viene introdotta in una confezione, la CO₂ si dissolve parzialmente nella fase acquosa e nella fase grassa dell’alimento in essa contenuta. Nella fase acquosa, il raggiungimento dell’equilibrio porta a una distribuzione delle diverse forme di CO₂ nel prodotto, secondo le seguenti reazioni:



Le frazioni di anidride carbonica, acido carbonico, bicarbonato e carbonato in soluzione variano in funzione del pH, come rappresentato in figura 13.17. Dal grafico è evidente che a

Tabella 13.15 Solubilità a 7 °C della CO₂ in alcuni alimenti

Prodotto	Solubilità (cm ³ g ⁻¹ bar ⁻¹)	Prodotto	Solubilità (cm ³ g ⁻¹ bar ⁻¹)
Carne di manzo	0,767	Emmental	0,636
Carne di pollo	0,981	Prosciutto cotto	1,285
Crescenza	0,756	Salame	0,654
Gorgonzola	1,262	Lasagne	0,622
Grana grattugiato	0,114	Gnocchi	0,852

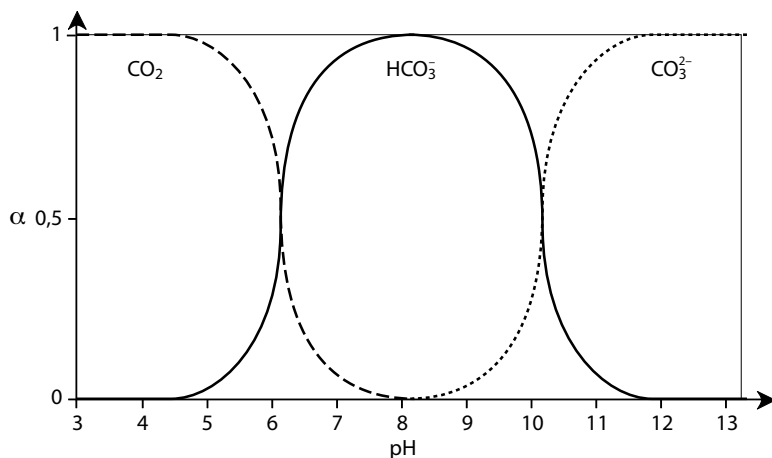


Figura 13.17 Variazione delle specie CO_2 , HCO_3^- e CO_3^{2-} in un sistema acquoso in funzione del pH.

pH 8 la specie maggiormente presente è HCO_3^- e che al diminuire del pH aumenta la frazione di CO_2 dissolta; in particolare, a pH 3-5 più del 99% dell'anidride carbonica in soluzione è nella forma di CO_2 dissolta e meno dell'1% è presente come H_2CO_3 e HCO_3^- .

13.5.2.3 L'impiego del monossido di carbonio nelle atmosfere protettive

Il monossido di carbonio è un gas combustibile incolore, inodore, insapore e fortemente tossico. I valori di fondo della sua concentrazione nell'aria sono stimati dall'OMS intorno a $0,01\text{-}0,09 \text{ mg m}^{-3}$. Negli Stati Uniti e in Europa l'impiego del monossido di carbonio (CO) come gas di imballaggio è espressamente vietato. Nel confezionamento in atmosfera protettiva è possibile utilizzare esclusivamente i gas riconosciuti come additivi dalle direttive europee e tra questi non è contemplato il monossido di carbonio. Sebbene non faccia parte dell'Unione Europea, la Norvegia si sta allineando alle leggi della UE, e dopo aver temporaneamente ammesso l'uso di CO lo ha sospeso anche dopo un'esplicita presa di posizione del Scientific Committee on Food del dicembre 2001. Negli Stati Uniti la situazione è differente: non è permesso il confezionamento in presenza di CO, ma il trattamento con monossido di prodotti alimentari prima della messa in commercio, con l'eliminazione del monossido prima del confezionamento finale, ha ottenuto dalla FDA la qualifica di GRAS (*generally recognized as safe*) ed è stato autorizzato per i prodotti carni dalla USDA. Anche in Europa, da tempo e da più parti, se ne sostiene l'utilità nel confezionamento di vegetali e di prodotti carni, ma ai vantaggi per la conservazione di elevati standard di qualità sensoriale, nell'Unione Europea si contrappongono le preoccupazioni legate alla sua tossicità anche a bassissime concentrazioni.

Oltre a una spiccata reattività chimica verso l'ossigeno (è infatti un combustibile), il CO ha un'elevata reattività biochimica, ed è nota da molto tempo la sua capacità di reagire con enzimi e con molecole di interesse biologico e, di conseguenza, di interferire con lo sviluppo microbico. È un noto inibitore di diverse ossidasi, in particolare quelle contenenti rame, sulle quali agisce probabilmente chelando il metallo; l'ossidasi più importante e studiata è la

tirosinasi, responsabile dell'orto-idrossilazione di monofenoli a catecoli (attività monofenolastica) e della successiva ossidazione dei catecoli a chinoni (attività difenolastica) che, attraverso una serie di reazioni non catalizzate dall'enzima, polimerizzano a dare molecole di tipo polifenolico.

L'enzima tirosinasi, ampiamente diffuso in natura (in funghi, piante, animali e batteri), è particolarmente importante perché coinvolto nell'imbrunimento dei vegetali. In presenza di CO l'attività della tirosinasi si azzerava; per questo motivo il monossido è considerato un potenziale ausilio per inibire l'imbrunimento dei vegetali sensibili, in particolare dei funghi; il suo effetto è comunque reversibile e l'attività enzimatica può essere ripristinata velocemente allontanandolo e ventilando il prodotto. Molto indagata è anche l'azione antimicrobica del monossido di carbonio: alcuni studi hanno dimostrato che inibisce direttamente e selettivamente la crescita di alcuni batteri psicotrofi, estendendo la fase lag e rallentando la fase di crescita esponenziale. Particolarmente importante, per le conseguenze sulla qualità dei prodotti carnei, è l'effetto inibitorio del CO su *Brochothrix thermosphacta*; nel complesso, tuttavia, a concentrazioni inferiori all'1% l'inibizione microbica del monossido è scarsa e, in pratica, generalmente oscurata dagli effetti della CO₂.

Dal punto di vista del confezionamento, è la capacità del CO di legarsi alla mioglobina e di stabilizzare il colore delle carni che ha sempre attratto l'interesse del settore. La mioglobina ha il compito di immagazzinare O₂ a livello delle cellule muscolari e può formare un solo legame con l'ossigeno. Questa proteina è un pigmento rosso, i cui colori e tonalità, come si è visto, derivano dalle interazioni con l'ossigeno (figura 13.13). Il CO ha un'affinità verso la mioglobina da 220 a 250 volte maggiore rispetto all'ossigeno e ne stabilizza la colorazione rosso viva attraverso la formazione di carbossimioglobina (COMb). Concentrazioni di CO tra lo 0,1 e il 2% aumentano la riduzione della metamioglobina, anche in presenza di aria, ristabilendo un colore apprezzabile delle carni. La COMb è ossidata meno velocemente della MbO₂ per il forte legame che si instaura tra CO e il sito ferroporfirinico della mioglobina. Questi utili effetti sul colore dei prodotti carnei permangono, in parte, anche dopo la cottura. Per esempio, la permanenza dopo la cottura del monossido legato è stata accertata per la mortadella, per la quale è stata sperimentalmente dimostrata la stabilizzazione del colore.

L'industria delle carni norvegesi ha impiegato atmosfere protettive contenenti il 60-70% di CO₂, il 30-40% di N₂ e lo 0,3-0,5% di CO per molti anni, e le carni così trattate hanno raggiunto quote di mercato interno del 50-60%. A titolo esemplificativo, nel resto d'Europa la quota di carne confezionata in atmosfere protettive ricche di ossigeno raggiunge solo livelli tra il 10 e il 40% del mercato totale. Tempi di esposizione e concentrazione di CO determinano la profondità di penetrazione del monossido, che può giungere fino a 15 mm; molti autori hanno dimostrato un'aumentata stabilità del colore durante la conservazione e la commercializzazione di confezioni contenenti dallo 0,1 all'1% di CO in presenza di varie proporzioni di O₂, CO₂ e N₂ e di prodotti confezionati sottovuoto dopo un trattamento con monossido.

Al di là dei possibili vantaggi sensoriali legati all'uso del monossido di carbonio, resta da accertare la sua potenziale tossicità anche a livelli molto bassi. Gli effetti tossici del monossido di carbonio, letale per concentrazioni intorno a 150-200 ppm, sono legati al tempo di esposizione e allo stato di salute dei soggetti. L'assorbimento del CO avviene quasi esclusivamente per via polmonare, mentre quello per via gastrointestinale è modesto. In conseguenza di ciò, diversi autori norvegesi hanno sostenuto che il pericolo del monossido di carbonio quale gas di imballaggio è stato sopravvalutato, dimostrando che le concentrazioni di carbossimioglobina nel sangue dei consumatori di carne trattata con monossido risultano assolutamente trascurabili.

13.5.2.4 Macchine e tecniche di confezionamento

Per ottenere un'atmosfera che permetta di prolungare la shelf life di un alimento è importante utilizzare macchine di confezionamento adeguate alle specifiche esigenze. Le macchine utilizzate per realizzare la modificazione dell'atmosfera sono, fondamentalmente, di quattro tipologie. Le prime due corrispondono alle classiche macchine "form fill seal" (FFS) rispettivamente orizzontale e verticale, già descritte nel capitolo 11 ma modificate per l'introduzione dell'atmosfera (figura 13.18); le altre due tipologie riguardano macchine che accoppiano all'immissione di atmosfera un'evacuazione delle confezioni (sottovuoto compensato).

Confezionatrici form fill seal (FFS) orizzontali e verticali

Per queste macchine si usa spesso l'espressione *gas flushing*, in quanto una lancia di alimentazione entra nel tubolare formato dal film che si svolge dalla bobina e introduce l'atmosfera selezionata, che va a sostituire l'aria presente.

Con queste macchine si realizza una progressiva diluizione dell'aria nell'atmosfera protettiva, ma talvolta la rimozione dell'aria incorporata nel prodotto è molto difficile. È questo il caso degli alimenti granulari o porosi che, data la loro struttura, contengono e trattengono

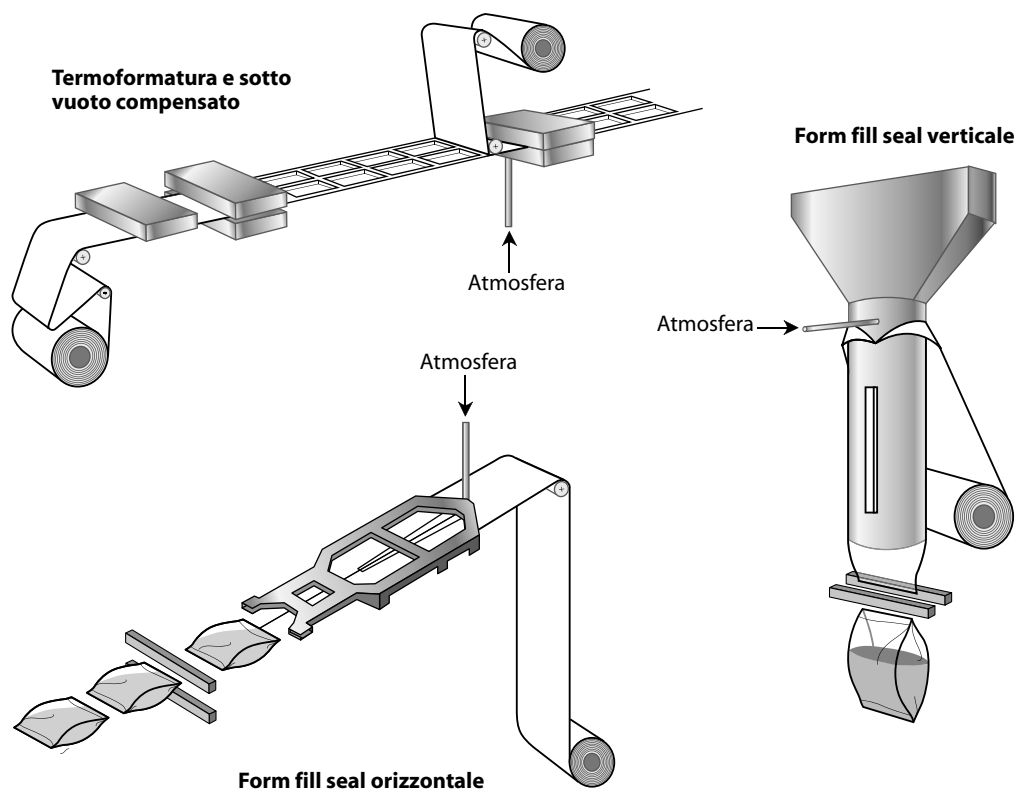


Figura 13.18 Impianti per il confezionamento in atmosfera protettiva: termoformatura e sottovuoto compensato (a sinistra); form fill seal orizzontale (al centro); form fill seal verticale (a destra).

una discreta quantità d'aria tra una particella e l'altra o all'interno dei loro pori. Ciò comporta una rimozione non completa dell'ossigeno atmosferico e all'interno delle confezioni si possono quindi ritrovare quantità residue di questo gas anche del 4-5%, riducendo così gli effetti desiderati della modificazione dell'atmosfera. Queste macchine possono prevedere modifiche al sistema saldante per ottenere un tempo di saldatura più lungo e garantire, quindi, una maggiore sicurezza di ermeticità.

Confezionatrici sottovuoto compensato

A questa categoria di confezionatrici appartengono sia macchine definite "a campana" sia macchine "termoformatrici".

Le prime sono generalmente utilizzate per la preparazione di buste e sacchetti: la confezione viene posta sottovuoto e poi riempita con l'atmosfera selezionata; il ciclo può essere ripetuto più volte per una maggiore garanzia.

Le seconde, invece, sono macchine termoformatrici sottovuoto, modificate per l'introduzione dei gas. Da una foglia di laminato plastico di sufficiente spessore si forma una vaschetta che verrà riempita con il prodotto alimentare; successivamente, sulla stessa macchina ma all'interno di un'apposita stazione, la vaschetta viene evacuata e riportata a pressione atmosferica per introduzione dell'atmosfera protettiva. Per una maggior sicurezza della riuscita della modificazione dell'atmosfera è meglio ripetere più volte il ciclo di evacuazione dell'aria e di immissione della miscela prima di effettuare la chiusura ermetica della confezione. Anche con questa tecnologia di confezionamento, in presenza di prodotti alimentari granulari o polverosi, vi è il rischio di una rimozione non completa dell'aria (seppure con residui di minore entità rispetto alle FFS); per evacuare completamente la confezione contenente questa tipologia di prodotti, può essere necessario prolungare il tempo di confezionamento o preparare il prodotto in modo da facilitare l'estrazione dell'aria.

È comunque indispensabile che queste macchine siano munite di dispositivi di controllo (noti come *no-gas*, *no-run*) per evitare che la mancanza di gas nella linea porti a confezioni con composizione della miscela diversa da quella prefissata, pregiudicando così il prolungamento della shelf life dell'alimento. Per evitare costose perdite e possibili contaminazioni o danneggiamenti agli alimenti confezionati, è necessario prestare molta attenzione alle caratteristiche e alla manutenzione degli impianti di distribuzione dei gas. Un'attenzione ancora maggiore va riservata alla definizione della miscela e, soprattutto, al suo controllo costante nel tempo di impiego. Attualmente vi è un'offerta molto ampia di piccoli e grandi dispositivi per controllare la composizione dell'atmosfera erogata dall'impianto (tabella 13.16), ma non è fuori luogo raccomandarne l'utilizzo e la continua manutenzione, in quanto la garan-

Tabella 13.16 Principali caratteristiche di alcuni sistemi per la valutazione della composizione atmosferica

Analizzatore	Gas analizzati	Precisione	Tempi di analisi	Volume da prelevare	Competenze richieste
Paramagnetico	O ₂	Buona	<30 s	5 cm ³	Scarse
Conduktivimetrico	O ₂ , CO ₂	Buona	<30 s	3 cm ³	Scarse
Elettrochimico	O ₂	Buona	<30 s	5 cm ³	Scarse
Gascromatografico	O ₂ , CO ₂ , N ₂	Ottima	<10 min	0,05 cm ³	Elevate
Ottico	O ₂	Ottima	<30 s	Non previsto	Medie

zia della shelf life è subordinata alla costanza di composizione dell'atmosfera. Essendo quest'ultima diversa a seconda dell'alimento, il controllo della corretta composizione va sicuramente considerato un punto critico nel confezionamento in atmosfera protettiva. La scelta dell'atmosfera più idonea deve essere condotta non solo in riferimento alle esigenze di protezione dell'alimento, ma anche in funzione della stabilità dell'atmosfera che si vuole garantire nel tempo.

13.5.2.5 Applicazione delle atmosfere protettive agli alimenti

Disponendo quindi di sei gas autorizzati per il confezionamento in atmosfere protettive, è possibile in teoria realizzare una grande varietà di atmosfere per le diverse tipologie di prodotti alimentari. Sebbene gli alimenti presentino esigenze di conservazione specifiche e talvolta uniche (e, di conseguenza, le proporzioni dei gas di imballaggio possano essere differenti), è utile raggrupparli in due macrocategorie, che si differenziano per le modificazioni cui l'atmosfera protettiva va incontro nel corso della shelf life. In generale è, infatti, possibile distinguere i prodotti che non respirano (carni, pesci, prodotti da forno, gran parte dei formaggi, prodotti secchi ecc.) da quelli che respirano (quali frutta e verdura intere o minimamente trattate e formaggi erborinati o a crosta fiorita).

Prodotti che non respirano

Si tratta di prodotti relativamente statici in termini di produzione di CO₂ e consumo di O₂. Ciò non significa che questi alimenti non interagiscano con lo spazio di testa delle confezioni e, quindi, con il gas introdotto. Una certa quantità di CO₂, infatti, può essere disciolta nei tessuti di carni e di prodotti ittici quando vengono utilizzate atmosfere a elevato contenuto di CO₂. In molti di questi prodotti, inoltre, spesso si registra un consumo di ossigeno e una produzione di CO₂ dovuti alla flora microbica presente o al corredo enzimatico costitutivo. Tuttavia, sono considerati comunemente prodotti che non respirano per gli insignificanti livelli di CO₂ che producono quando vengono conservati a basse temperature per tempi limitati. A titolo d'esempio, in tabella 13.17 sono riportate le atmosfere indicative per alcuni alimenti di questa categoria.

Le atmosfere protettive utilizzate per il confezionamento di prodotti che non respirano prevedono, nel caso di alimenti altamente deperibili dal punto di vista microbiologico, l'impiego di adeguate concentrazioni di CO₂ oltre che di opportune quantità di ossigeno (nel caso di carni rosse e di alcuni prodotti ittici). Per i prodotti microbiologicamente più stabili e che vengono conservati a temperatura ambiente (quali i prodotti secchi) non è invece previsto l'uso di CO₂ ma solo quello di N₂: in questo caso, infatti, il vantaggio apportato dalle atmosfere protettive consiste prevalentemente nell'allontanamento dell'ossigeno dalla confezione per evitare fenomeni di irrancidimento.

Per mantenere il più a lungo possibile la miscela introdotta all'atto del confezionamento, sono in genere consigliati valori di permeabilità all'O₂ e alla CO₂ inferiori a 50 cm³ m⁻² 24h⁻¹ bar⁻¹. I materiali plastici più utilizzati per il confezionamento di questi prodotti prevedono strutture coestruse o laminate costituite da poliammidi (PA), polietilentereftalato (PET), cloruro di polivinilidene (PVDC) ed etilenvinil alcol (EVOH).

Un aspetto importante legato al confezionamento in MAP di prodotti molto deperibili è la quantità di CO₂ utilizzata. Dal momento che l'efficacia della CO₂ dipende essenzialmente dal volume di gas che si discioglie, un ridotto spazio di testa della confezione potrebbe portare a bassi livelli di CO₂ disciolta, con un minor effetto batteriostatico. Inoltre, un'elevata

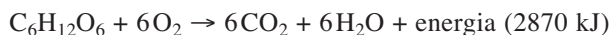
Tabella 13.17 Atmosfere indicative per alcune tipologie di alimenti

Prodotto	O₂ (%)	N₂ (%)	CO₂ (%)
Pane a cassetta	–	20-0	80-100
Pizza	–	70-60	30-40
Pasta fresca	–	90-70	10-30
Pesci bianchi	30	30	40
Pesci grassi o affumicati	–	40	60
Salmone	25	15	60
Carni rosse	80-65	0-10	20-25
Carni bianche	0-65	50-10	50-25
Affettati	–	50-70	50-30
Salsicce	–	70	30
Formaggi	–	0-80	100-20
Panna	–	100	–
Latte in polvere	–	100	–
Caffè in grani e macinato	–	0-100	100-0
Cibi precotti (pasti pronti)	–	70	30
Snack, biscotti	–	100	–
Vino, olio	–	100	–

solubilità della CO₂ in presenza di uno spazio di testa ridotto potrebbe portare al collassamento del materiale sul prodotto con conseguenze estetiche indesiderate. Pertanto, per ottenere l'effetto voluto, dovranno essere introdotti opportuni volumi di CO₂ nella confezione.

Prodotti che respirano

Questi prodotti necessitano di una particolare selezione dell'atmosfera da utilizzare in funzione delle specifiche caratteristiche metaboliche; sono, infatti, caratterizzati da attività respiratoria anche intensa nelle fasi della distribuzione. La respirazione aerobica prevede, come è noto, reazioni in cui composti organici sono ossidati a CO₂ con produzione di energia e H₂O. Se si considera il substrato più comune, ossia il glucosio, la reazione complessiva della respirazione aerobica può essere così schematizzata:



Il rapporto molare tra la CO₂ prodotta e l'O₂ consumato è detto quoziente respiratorio (QR) ed è idealmente pari a 1 per il glucosio, ma può variare da 0,7 a 1,3 in funzione del substrato metabolizzato. Dell'energia che si forma per ossidazione di una mole di glucosio, circa il 40% è in forma chimica (36 moli di ATP), mentre il restante 60% è convertito in calore. L'acqua prodotta dalla respirazione è convertita in vapore proprio dal calore prodotto nel corso della stessa respirazione, andando così ad aumentare il tasso di umidità all'interno della confezione.

Oltre al fenomeno respiratorio e a una serie di modificazioni chimiche ed enzimatiche, in molti prodotti vegetali si osserva la produzione di elevate quantità di etilene anche dopo la raccolta. La presenza di etilene promuove l'attivazione di reazioni enzimatiche degradative

all'interno dei tessuti, con conseguenze negative quali rammollimento, decolorazione e punteggiatura rossa. L'etilene è, inoltre, in grado di promuovere la propria sintesi ed è quindi importante rimuoverlo per evitare che il processo diventi autocatalitico.

Il confezionamento in atmosfera protettiva di tali prodotti è attualmente assai diffuso, poiché contribuisce al mantenimento della loro freschezza. In genere, atmosfere protettive composte da concentrazioni basse di O₂ ed elevate di CO₂ riducono la respirazione, la produzione di etilene e il rammollimento dei tessuti, contribuendo al prolungamento della shelf life. L'individuazione della migliore miscela gassosa per questi prodotti non è però semplice: infatti, nel corso della conservazione è opportuno che nella confezione si mantengano adeguati livelli di ossigeno, il cui rapido consumo porterebbe a fenomeni di anossia con conseguente formazione di sostanze volatili indesiderate, quali alcoli e aldeidi, oltre che a livelli di CO₂ superiori al limite di tolleranza (specifico per ogni prodotto) che provocherebbero disordini fisiologici come la rottura dei tessuti. In tabella 13.18 sono riportate le atmosfere indicative per alcuni tipi di vegetali.

Tabella 13.18 Atmosfere indicative per alcune tipologie di vegetali

Prodotto	T (°C)	UR (%)	Gas di imballaggio (%)	
			O ₂	CO ₂
Frutta				
Mela	0-5	90	1-3	1-3
Albicocca	0-5	90	2-3	2-3
Avocado	5-13	90-95	2-5	3-10
Banana	13-15	90-95	2-5	2-5
Mirtillo	0-5	90-95	5-10	15-20
Arancia	3-9	90-95	5-10	0-5
Pesca	0-5	90-95	1-2	3-5
Pera	0-5	90-95	2-3	0-1
Fragola	0-5	90-95	4-10	15-20
Verdura				
Asparagi	0-5	95-100	20	5-10
Broccoli	0-5	95-100	1-2	5-10
Cavolfiore	0-5	95-98	2-5	2-5
Lattuga	0-5	95-100	1-5	0
Funghi	0-5	95-98	1-3	10-15
Peperoni	8-12	90-95	3-5	2-8
Spinaci	0-5	95-98	7-10	5-10
Prodotti ortofrutticoli minimamente processati				
Mela a fette	0-5	95-98	<1	–
Melone a cubetti	0-5	95-100	3-5	6-15
Pesca a fette	0-5	95-100	1-2	5-12
Fragola a fette	0-5	95-100	1-2	5-10
Pera a fette	0-5	95-98	0.5	<10
Lattuga	0-5	95-98	<1	10
Spinaci	0-5	95-98	7-10	5-10
Carote	0-5	95-98	3-10	<5

È quindi evidente che numerose variabili – come varietà ortofrutticola, temperatura, condizioni di crescita e condizioni di lavorazione – possono influenzare la composizione dell'atmosfera ottimale per il prolungamento della shelf life di tali prodotti. In realtà, una volta avvenuto il confezionamento, l'atmosfera all'interno della confezione tende a modificarsi in seguito a complesse interazioni indotte dalla respirazione del prodotto e dalla contemporanea permeazione del materiale (figura 13.19), già definite nel paragrafo 13.5 come modificazioni passive di atmosfera.

In situazioni comuni di confezionamento in atmosfera protettiva, la CO_2 tende a permeare al di fuori della confezione mentre l'ossigeno entra all'interno grazie al gradiente di concentrazione che si forma tra i due lati del materiale. L'etilene, che viene prodotto da molte specie vegetali, tende ad accumularsi all'interno: per evitare gli inconvenienti indotti da questo ormone è dunque opportuno disporre di materiali permeabili che ne favoriscano la rimozione dallo spazio di testa della confezione. Inoltre, il vapore acqueo che si forma all'interno della confezione tende a permeare all'esterno, anche se il suo gradiente, nelle normali condizioni di conservazione, non è così elevato da favorirne il passaggio. È invece più probabile che, in seguito a sbalzi di temperatura, il vapore acqueo condensi all'interno della confezione, formando antiestetiche goccioline sul lato interno del materiale. Ovviamente tutti questi scambi di aeriformi possono essere rallentati o accelerati a seconda delle caratteristiche di permeabilità del materiale selezionato.

Da queste considerazioni si può dedurre l'importanza delle proprietà diffusionali all'ossigeno, all'anidride carbonica e al vapor d'acqua del materiale di confezionamento nel determinare l'instaurarsi di un'atmosfera interna che può rallentare o accelerare il normale processo di deperimento del prodotto vegetale. L'esigenza principale, dunque, è consentire un adeguato apporto di ossigeno e un'adeguata rimozione di anidride carbonica. Ciò, in pratica, si traduce nella disponibilità di materiali che abbiano elevati valori di permeabilità ma anche selettività di permeazione vicina al quoziente respiratorio dei vegetali, ed energia di attivazione della permeazione prossima a quella della respirazione. In questo modo, una variazione di temperatura e quindi del metabolismo respiratorio non avrebbe influenza sul mantenimento dell'atmosfera interna più consona al prodotto. Se il film plastico non è adeguato alle caratteristiche del prodotto, i rischi e le conseguenze negative cui si va incontro sono molti; per esempio se la permeabilità ai gas è troppo bassa si arriva a condizioni anaerobiche; se,

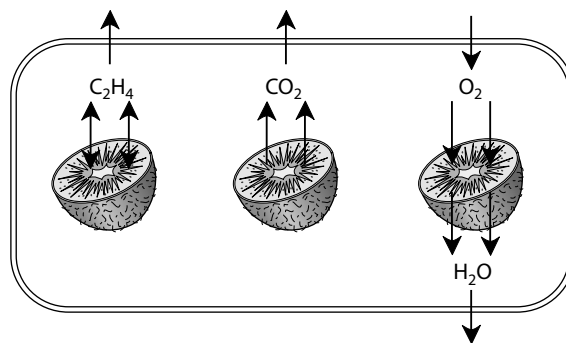


Figura 13.19 Rappresentazione schematica degli scambi gassosi tra un prodotto vegetale e l'atmosfera che lo circonda in una confezione permeabile.

al contrario, la permeabilità all'ossigeno è troppo alta si favoriscono reazioni ossidative, con scadimento qualitativo del prodotto.

Benché presentino buone prestazioni generali, i materiali plastici attualmente disponibili non rispondono in modo adeguato alle esigenze specifiche di protezione di questi prodotti, soprattutto se caratterizzati da elevate velocità di respirazione.

13.6 Packaging funzionale

La storia dell'imballaggio, specie di quello alimentare, è sicuramente molto lunga perché è plausibile ritenere che l'uomo abbia imparato a nascondere gli alimenti che raccoglieva nel territorio che abitava, prima di imparare a trasformarli. Molto probabilmente prima ancora di imparare ad accendere un fuoco, l'uomo primitivo sapeva come nascondere ai predatori e ai suoi simili le cose per lui più preziose e indispensabili. Il nascondiglio è, verosimilmente, l'archetipo dell'imballaggio e la prima funzione assegnata a un oggetto di contenimento. In effetti, in una certa misura, l'imballaggio moderno continua a rappresentare un modo per nascondere gli alimenti agli insetti, alla luce del sole e all'ossigeno dell'aria ma, come tutti sanno, nel corso del tempo le funzioni e le responsabilità assegnate agli imballaggi sono notevolmente accresciute.

Funzioni di protezione, di comunicazione, edonistiche, vessillifere, di servizio e di convenienza d'uso si sommano in moltissime, anche semplici forme di confezionamento. Le funzioni implementate più recentemente nel più moderno food packaging sono totalmente nuove, come quelle tipiche del cosiddetto *active packaging*, o rivisitazioni e ammodernamenti delle classiche funzioni di comunicazione e di servizio. Con questi criteri di classificazione vengono proposte nei paragrafi che seguono alcune delle innovazioni di food packaging più originali e interessanti: quelle che possono essere indicate con le espressioni inglesi *active*, *intelligent* e *smart packaging*.

13.6.1 Active packaging

Il Regolamento CE 1935/2004 ha fornito una convincente definizione di *active packaging*: “per materiali e oggetti attivi destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari s'intendono materiali e oggetti destinati a prolungare la conservabilità o mantenere o migliorare le condizioni dei prodotti alimentari imballati. Essi sono concepiti in modo da incorporare deliberatamente componenti che rilascino sostanze nel prodotto alimentare imballato o nel suo ambiente, o le assorbano dagli stessi”.

L'aspetto più rilevante e quasi rivoluzionario di questo regolamento europeo, tuttavia, è aver ammesso che gli imballaggi alimentari possano interagire utilmente con il prodotto che contengono. È caduta, dopo un lunghissimo periodo, la concezione che vedeva nella massima inerzia possibile del packaging una sorta di prerequisito indispensabile e vincolante, l'idea di un packaging passivo che agisce esclusivamente come una barriera di separazione tra il prodotto e l'ambiente esterno. Si è ammessa, invece, un'idea di packaging interattivo e performante, che però non è totalmente nuova in quanto si era già affermata in altre aree del mondo, in particolare Giappone, Stati Uniti e Australia.

Le prime soluzioni assimilabili a concetti di *active packaging* risalgono infatti a molto tempo fa; paradossalmente – in considerazione del ritardo poi accumulato – i primi brevetti di sistemi in grado di sequestrare ossigeno (una delle soluzioni di *active packaging* più fortunate e convincenti) sono europei e vecchi di oltre mezzo secolo (1938 in Finlandia e 1943

nel Regno Unito). Inoltre, in modo inconsapevole, utili interazioni tra materiali di packaging e prodotti alimentari sono in essere da moltissimo tempo: per esempio, le botti di legno pregiato cedono ai vini e ai distillati sostanze polifenoliche che ne migliorano nel tempo il colore, l'odore e il sapore; i barattoli di banda stagnata non rivestita (vedi par. 6.2) possono cedere ioni stannosi, che in alcune conserve vegetali agiscono come veri e propri sequestratori di ossigeno e protettori dei pigmenti clorofilliani.

Tuttavia, nonostante questi dati di fatto, per varie ragioni è lecito parlare ancora di vera innovazione per le applicazioni di active packaging. Solo recentemente (maggio 2009), la Commissione Europea ha emanato un regolamento che definisce norme specifiche per i materiali e gli oggetti attivi e intelligenti, in aggiunta alle norme generali stabilite dal Regolamento CE 1935/2004 per garantirne l'impiego in condizioni di sicurezza. Di conseguenza le applicazioni commerciali sono ancora molto limitate, sebbene il panorama sia in continuo ampliamento con la registrazione di nuovi brevetti e la pubblicazione di nuove ricerche.

Sono, di fatto, numerose e diverse le forme di active packaging oggi proposte e conviene presentarle facendo riferimento alla classificazione, proposta anche dal Regolamento CE 1935/2004, che le distingue in soluzioni di packaging che cedono sostanze utili all'alimento e soluzioni che, da questo o dall'ambiente circostante, sequestrano sostanze indesiderate.

13.6.1.1 Eliminazione di sostanze indesiderate

La funzione può essere esplicata in modi diversi: incorporando nel materiale di packaging un componente in grado di svolgerla in modo efficace e selettivo, introducendo nell'imballaggio un accessorio (in genere un sacchetto, un assorbente o un'etichetta adesiva) in grado di assorbire le sostanze indesiderate, oppure rendendo il materiale stesso capace di effettuare l'azione utile. L'obiettivo può essere raggiunto mediante un assorbimento/adsorbimento di tipo fisico o chimico-fisico oppure un sequestro da parte di sostanze in grado di reagire chimicamente con il composto indesiderato, dando luogo a un prodotto innocuo. In questa direzione sono state sperimentate anche diverse soluzioni di immobilizzazione nel packaging di enzimi in grado di eliminare sostanze indesiderate.

Esistono brevetti che descrivono l'incorporazione di naringinasi, per ridurre il sapore amaro nei succhi di agrumi, di lattasi, per abbassare la concentrazione di lattosio (in prodotti destinati a soggetti intolleranti), e di colesterolo riduttasi, per trasformare il colesterolo in un derivato non assorbibile a livello intestinale. Nessuna di queste soluzioni è però mai stata applicata commercialmente. Le sostanze che si riescono ad assorbire o sequestrare efficacemente appartengono a classi diverse di prodotti chimici e originano da situazioni ben differenti; sono per lo più aeriformi e vengono rimosse dallo spazio di testa della confezione.

Umidità

Sono numerose e ben conosciute le sostanze che possono assorbire l'umidità presente o che può permeare dall'esterno, per ritardare indesiderate variazioni di consistenza ma anche inibire la proliferazione di muffe e batteri e, persino, interagire con fenomeni complessi come la respirazione aerobica di vegetali e microrganismi. Gel di silice, cloruro di calcio e ossido di calcio sono esempi di sostanze impiegate e sperimentate nel packaging e che agiscono per adsorbimento (gel di silice e cloruro di calcio) o per reazione chimica (ossido di calcio). Queste soluzioni di active packaging possono presentarsi come sacchetti contenenti gli assorbenti o come materiali multistrato contenenti ingredienti igroscopici. Nella figura 13.20 è rappresentata, a titolo d'esempio, la struttura di un prodotto giapponese (Pitchit film) costituito da due strati di film di PVOH, quindi molto permeabili al vapor d'acqua, che delimita-

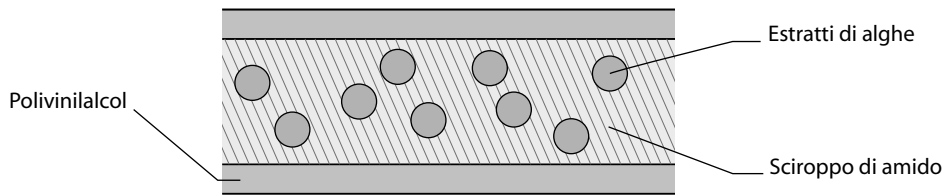


Figura 13.20 Rappresentazione schematica della struttura di un film in grado di assorbire umidità.

no uno strato centrale di ingredienti in grado di assorbire e legare l'umidità presente. Oltre all'assorbimento di acqua in fase vapore, sono ben conosciute e largamente impiegate anche forme di assorbimento di acqua, di siero e di essudati. Anche queste soluzioni assai familiari di packaging funzionale possono, di fatto, rientrare nella categoria delle soluzioni attive. Per realizzarle sono adottati materiali detti "superassorbenti", capaci cioè di assorbire una quantità di acqua molto superiore alla loro massa, con i quali si realizzano *pads* (pannolini assorbenti) che vengono posizionati sul fondo di vaschette destinate a prodotti per lo più carni. Ancora più interessanti sono forse le soluzioni che prevedono di creare nella struttura di un polimero espanso delle cavità accessibili per raccogliere il liquido eventualmente separatosi dall'alimento. L'accessibilità può essere raggiunta non solo attraverso l'apertura di opportuni spazi sulla superficie e nella struttura della vaschetta di espanso, ma anche variando, con opportuni additivi, l'idrofobicità e l'energia superficiale del polimero per favorire l'ingresso della fase acquosa, come mostra la figura 13.21.

Etilene

Come si è detto, l'etilene è un ormone vegetale che influenza fortemente la respirazione aerobica e la maturazione di molti frutti e fiori. Rallentare la sovraturazione e l'appassimento di questi prodotti è possibile sequestrando l'etilene prodotto dalle stesse cellule vegetali.

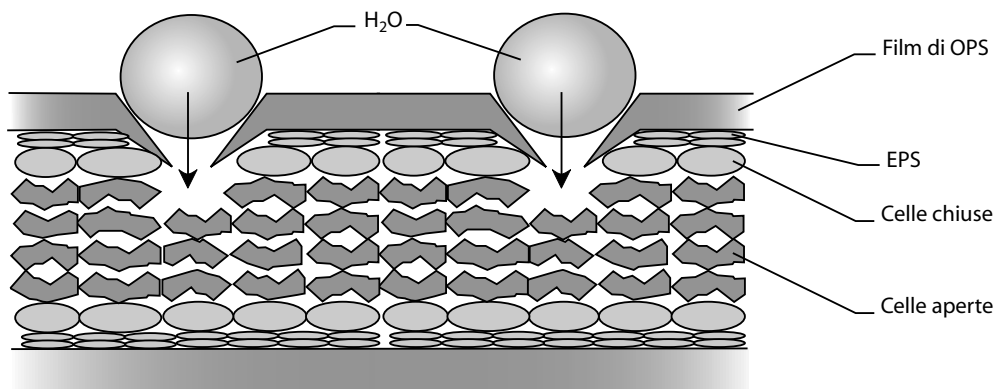


Figura 13.21 Rappresentazione schematica della struttura delle vaschette di EPS in grado di tratteneere liquidi. (Da Sirap-Gema SpA, modificata)

Questa azione di sequestro, normalmente condotta nei magazzini di conservazione dei prodotti ortofrutticoli, è stata sperimentalmente implementata negli imballaggi e nei materiali di confezionamento. Diverse sostanze, come carbone attivo, gel di silice e alcune zeoliti modificate, si sono rivelate in grado di assorbire rapidamente ed estesamente l'etilene. La loro incorporazione nei film plastici è resa molto semplice dalla resistenza termica di questi componenti, ma dà luogo a una parziale disattivazione dell'assorbente. La possibilità di sfruttare l'ossidazione dell'etilene da parte del bicromato o del permanganato di potassio, contenuti in una bustina inclusa nella confezione, è stata proposta in passato ma mai messa in pratica per l'elevata tossicità di questi sali.

Anidride carbonica

La CO_2 è il prodotto gassoso della respirazione aerobica di vegetali e microrganismi, ma può accumularsi nelle confezioni anche per fenomeni diversi, come nel caso dei prodotti tostati o torrefatti. Per evitare il rigonfiamento indesiderato delle confezioni in questi ultimi casi o per ridurre la concentrazione di anidride carbonica che potrebbe indurre i vegetali a un metabolismo anaerobico, sono stati proposti e sperimentati diversi assorbenti/sequestranti; il più comune è l'idrossido di calcio, che reagendo con la CO_2 si trasforma in carbonato e acqua. Anche sostanze quali gel di silice, carbone attivo e zeoliti sono in grado di assorbire l'anidride carbonica, ma non in presenza di umidità. Esistono infine alcuni brevetti di active packaging, in grado di assorbire CO_2 e rilasciare contemporaneamente ossigeno, che potrebbero rivelarsi utili per garantire il colore dei prodotti carnei.

Composti organici volatili rilasciati dal packaging

Diverse sostanze volatili, con odori sgradevoli o indesiderabili, originano dai materiali di confezionamento. Possono corrispondere a prodotti di ossidazione o di termodegradazione dei polimeri, ma anche a residui dei processi di lavorazione, come quelli di stampa e di accoppiamento con adesivi in solventi. Anche per queste situazioni sono state sperimentate soluzioni di active packaging, rappresentate da adsorbenti inorganici inclusi nei materiali di confezionamento.

Sostanze volatili derivanti dalla degradazione degli alimenti

Molti meccanismi della degradazione proteica e lipidica degli alimenti conducono a sostanze volatili maleodoranti ed è quindi evidente il vantaggio di disporre di sistemi per ridurre l'accumulo nel corso della shelf life.

L'ossidazione dei lipidi insaturi (grassi e oli vegetali), per esempio, porta all'accumulo di aldeidi volatili e maleodoranti, quali esanale, nonanale e altre. Per la soglia di percezione olfattiva assai bassa di queste sostanze che possono accumularsi in imballaggi barriera e con piccoli spazi di testa, molti prodotti risultano sensorialmente inaccettabili anche prima che l'ossidazione abbia raggiunto livelli realmente importanti. Per risolvere questi problemi, ritardando la percezione dell'aroma di rancido in alcuni prodotti molto sensibili, sono state proposte diverse soluzioni, tra le quali la sintesi di copolimeri poliolefinici che contengono nella catena dei gruppi etileniminici in grado di reagire prontamente con queste aldeidi, sequestrandole dall'atmosfera circostante il prodotto e inglobandole nella catena polimerica.

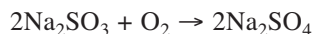
L'idrogeno solforato e altre sostanze volatili solforate (mercaptani) possono rappresentare i prodotti terminali di reazioni di degradazione proteica. Anche per queste sostanze, di rilevante interesse per prodotti a base di uova o carne, sono stati proposti assorbenti specifici o aspecifici (setacci molecolari), da includere nel materiale di packaging.

Nei prodotti della pesca, com'è noto, le modificazioni biochimiche e la proliferazione di alcune specie microbiche portano all'accumulo di ammine volatili e in particolare di trimetilammina. È stato recentemente dimostrato che l'incorporazione nei polimeri plastici di ossido di alluminio o di altri assorbenti inorganici consente di ridurre fortemente l'impatto sensoriale di queste ammine.

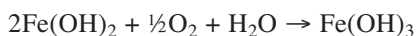
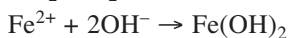
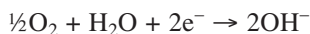
Queste soluzioni di active packaging, tuttavia, sono state fortemente messe in discussione per il rischio che possano mascherare difetti più gravi sul piano igienico-sanitario dei prodotti confezionati. In alcuni casi, effettivamente, non si può escludere che un prodotto alterato possa venir consumato perché sensorialmente accettabile; in altre parole, esiste il rischio che queste soluzioni di active packaging facciano venir meno quei segnali olfattivi che tradizionalmente consentono di escludere dal consumo prodotti alterati.

Ossigeno

Come si è già più volte sottolineato nella parte riservata alle atmosfere protettive e al sottovuoto, l'eliminazione dell'ossigeno dall'atmosfera circostante i prodotti alimentari consente di estendere la conservazione di molti prodotti deperibili e una possibile modalità per ottenere tale risultato è impiegare specifici assorbitori. L'ossigeno è coinvolto nelle reazioni di ossidazione, sia chimica sia enzimatica, nella degradazione di pigmenti e aromi, nella respirazione aerobica e nella proliferazione di batteri aerobi, muffe e lieviti. Per tutte queste reazioni e questi metabolismi, la concentrazione di ossigeno è proporzionale alla velocità del fenomeno e ogni sistema in grado di ridurre l'apparecchio appropriato per un'estensione della shelf life. Di conseguenza, gli assorbitori di ossigeno, o *oxygen scavengers* (OS), sono tra le soluzioni di active packaging più studiate e quelle più affermate. L'elevata reattività dell'ossigeno consente di realizzare numerosi sistemi diversi di OS nei quali, comunque, è sempre una reazione chimica (non un adsorbimento) a garantirne la riduzione della concentrazione. Una modesta diffusione hanno avuto assorbitori inorganici, la cui azione si basa sulla capacità dei solfiti di ossidarsi a solfati:



poiché tale reazione è favorita dalle alte temperature, questi assorbitori sono stati proposti per contrastare l'ossidazione che può intervenire durante i trattamenti termici di pastorizzazione e offerti inclusi nelle guarnizioni poste sotto i tappi corona destinati a bevande sensibili. Il sistema reattivo più diffuso è tuttavia quello basato sulla reazione tra ferro e ossigeno:



Come mostra lo schema di reazioni, l'ossidazione del ferro necessita, per avvenire, acqua e l'attivazione dell'ossigeno. La formulazione di questi assorbitori, di conseguenza, non è semplice. Se destinati ad alimenti secchi, per esempio, è indispensabile che contengano anche una fonte di umidità, rappresentata normalmente da un ingrediente inorganico idratato. A volte sono contenuti anche pro ossidanti o catalizzatori che promuovono e accelerano le reazioni del ferro. Esistono da tempo molte forme diverse di assorbitori di ossigeno, disponibili come bustine permeabili all'ossigeno di scavenger in polvere da inserire nella confezione

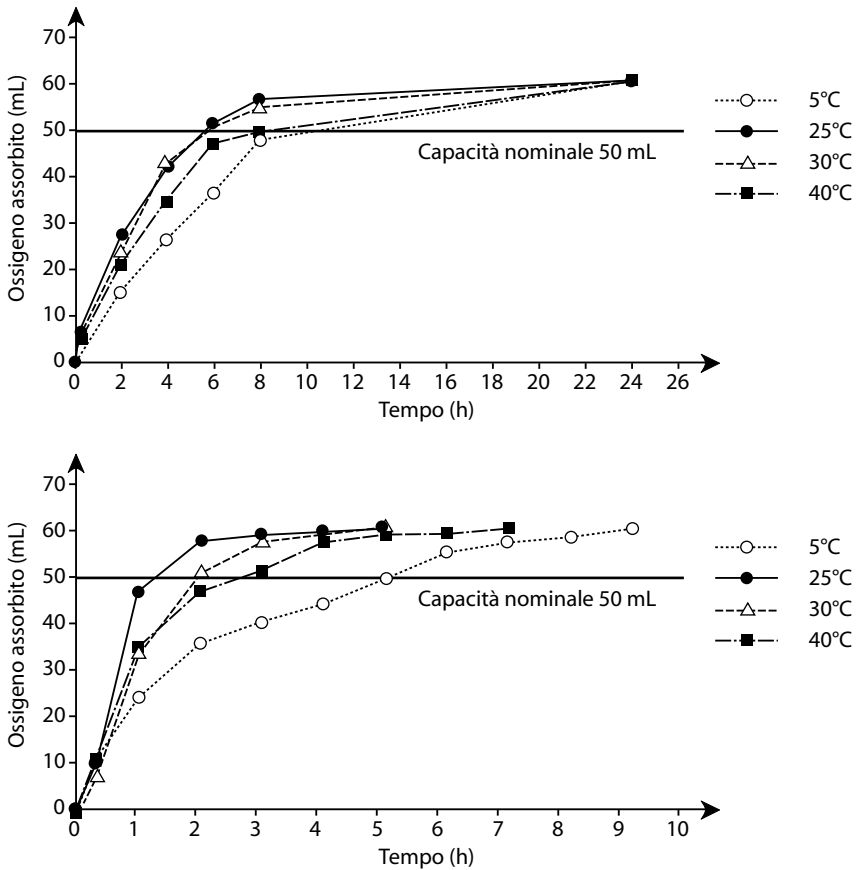


Figura 13.22 Velocità di assorbimento dell'ossigeno di due differenti OS a varie temperature.

o come additivo da includere nel materiale di confezionamento, negli accessori di chiusura o nelle etichette. Ogni tipologia è poi disponibile con diverse forme di attivazione e differenti capacità di assorbimento. In termini generali, 1 grammo di ferro può sequestrare rapidamente fino a 300 cm³ di ossigeno a temperatura ambiente e in aria, ma la velocità del fenomeno può essere molto diversa a seconda del tipo di assorbitore, come mostra la figura 13.22.

La velocità di reazione di alcuni di questi assorbitori può persino rappresentare una difficoltà applicativa, conducendo a una parziale disattivazione dell'OS prima di ultimare il confezionamento. Altri problemi nell'utilizzo degli assorbitori di ossigeno a base di ferro sono legati alla possibile attivazione dei metal detector sulle linee di confezionamento e al rischio remoto che il consumatore possa ingerire il contenuto delle bustine che trova nella confezione. Entrambi questi problemi possono trovare soluzione in un'accorta informazione degli utilizzatori e dei consumatori, ma hanno fortemente motivato la ricerca di soluzioni alternative.

Una di queste è l'uso di enzimi ossidasici (glucosio ossidasi, etanolo ossidasi) in combinazione con catalasi per idrolizzare l'acqua ossigenata che si forma per azione delle ossidasu di un substrato (S), come nello schema di reazioni riprodotto.

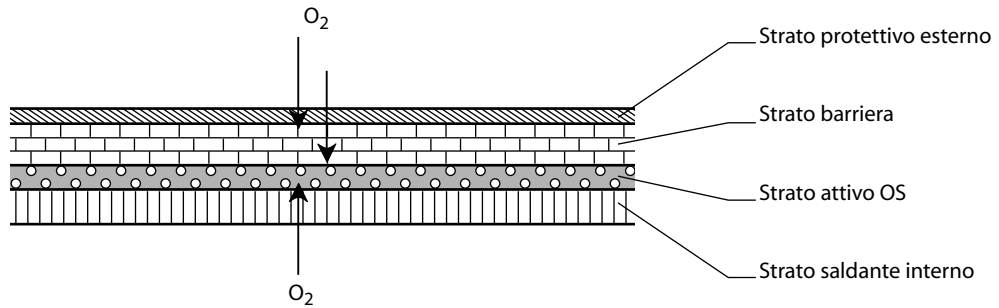
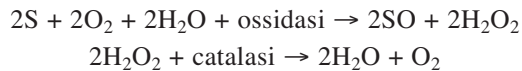


Figura 13.23 Schema di struttura composita flessibile con uno strato di *oxygen scavenger*.



Anche questi OS sono disponibili in bustine di materiale molto permeabile all'ossigeno contenenti il substrato e attivate dalla presenza di umidità; tutti gli ingredienti di questo active packaging sono edibili e non pongono problemi di sicurezza, tuttavia non risultano applicazioni commerciali che li impieghino. Quelli enzimatici non sono gli unici assorbitori di tipo organico, essendo stati proposti anche assorbitori a base di acido ascorbico, catecolo e acidi grassi polinsaturi, tutte sostanze in grado di reagire prontamente con l'ossigeno, ma con diversa affinità per i materiali di confezionamento e differente resistenza termica.

Tutti questi sistemi possono essere utilizzati per sequestrare l'ossigeno presente in un confezionamento tradizionale o, più spesso, come ausilio al confezionamento in atmosfera protettiva, per rimuovere l'ossigeno residuo dopo il confezionamento o sequestrare quello che può permeare dall'esterno.

Un discorso a parte meritano gli OS realizzati modificando una resina sintetica, attraverso l'introduzione di gruppi funzionali polinsaturi lungo la catena e di un sistema di catalisi (a base di metalli di transizione o di pigmenti fotosensibili), per conferirle la capacità di reagire con l'ossigeno. I polimeri così modificati sono utilizzati per produrre film e strutture composite flessibili che si configurano come barriere attive, con aumentata resistenza al passaggio dell'ossigeno (figura 13.23), ottenuta anche con il meccanismo dell'assorbimento. Questi OS non hanno i limiti e le problematiche viste in precedenza, non sono distinguibili da film convenzionali e vengono per lo più attivati irraggiandoli con una specifica radiazione UV.

13.6.1.2 Rilascio di sostanze utili

Sostanze utili dal punto vista sensoriale, come gli aromatizzanti, o della conservazione del prodotto, come gli antiossidanti e gli antimicrobici, possono essere incorporati nel packaging affinché vengano rilasciati al prodotto, anziché essere aggiunte in massa nell'alimento sotto forma di ingredienti o additivi. Il vantaggio è piuttosto evidente: in teoria è infatti possibile rilasciare le sostanze utili nelle quantità più adatte, con continuità nel tempo e nei punti dove sono più necessarie. Esperimenti condotti con vari antimicrobici, per esempio, hanno dimostrato che un rilascio modulato e continuato è più efficace di un'additivazione (figura 13.24)

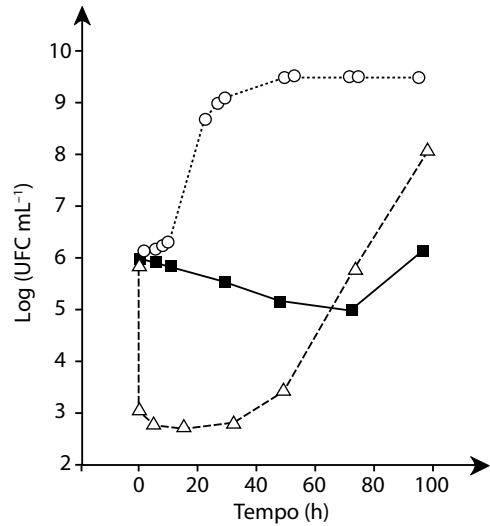


Figura 13.24 Effetto comparato dell'aggiunta istantanea e del rilascio controllato di nisina sulla crescita di *L. monocytogenes*. ○ Senza nisina; ■ rilascio controllato; △ aggiunta unica di nisina. (Da Zhang et al., 2004)

perché evita fenomeni di adattamento dei microrganismi. Analogamente, sembra più logico rilasciare un antiossidante solo sulla superficie, piuttosto che aggiungerlo a tutto l'alimento, posto che la sua azione deve svolgersi all'interfaccia più che in profondità. Sulla base di questi presupposti, sono state progettate e sviluppate numerose soluzioni di active packaging finalizzate al rilascio controllato di sostanze efficaci, dette *controlled release packaging*. Queste sostanze possono essere sia solubili sia volatili; ovviamente, le tecniche di incorporazione e, soprattutto, la dinamica del rilascio sono differenti.

A livello sperimentale sono stati investigati sistemi capaci di cedere etilene, per indurre la maturazione di prodotti ortofrutticoli, ma anche 1-metilciclopropene, una sostanza gassosa in grado di inibire i recettori di etilene e, quindi, contribuire a ridurne la concentrazione intorno al frutto. Sempre a titolo sperimentale sono stati proposti sistemi in grado di rilasciare sostanze coloranti per simulare gli effetti del processo di affumicatura; sono relativamente diffusi anche sistemi per far emettere dal packaging sostanze odorose e aromatizzanti e aumentare l'attrattività dei prodotti.

Antiossidanti

Notevole interesse rivestono gli active packaging che si propongono di rilasciare sostanze antiossidanti, anche se l'obiettivo perseguito potrebbe apparire lo stesso di un oxygen scavenger o di un'atmosfera modificata ed effettivamente molte delle sostanze proposte come OS sono state testate per un rilascio controllato di antiossidanti destinati agli alimenti. Lo stesso antiossidante normalmente impiegato per proteggere dall'ossidazione le poliolefine (il BHT, ammesso anche come additivo alimentare) può proteggere prodotti molto sensibili, come alcuni cereali per la prima colazione, attraverso una migrazione modesta e controllata. Ancor più degli antiossidanti sintetici, sono indagati come potenziali ingredienti di active packaging gli antiossidanti naturali e, in particolare l' α -tocoferolo. Il tocoferolo mostra un'elevata resistenza termica e può essere convenientemente estruso nella produzione di film di poliolefine, che – nella maggior parte delle confezioni flessibili – viene posto a contatto con l'alimento. Secondo alcuni recenti studi condotti in Europa, l'antiossidante naturale migra abbastanza

agevolmente dal polietilene a bassa densità negli alimenti a contatto, ma rimane attivo come sequestratore di ossigeno dallo spazio di testa anche nella quota che non migra.

Antimicrobici

In diverse ricerche gli antiossidanti sono stati combinati con sostanze ad attività antimicrobica nella formulazione di active packaging per un rilascio controllato di sostanze utili: per esempio nisina con α -tocoferolo e ioni argento con acido ascorbico. Sicuramente le maggiori prospettive e anche le maggiori attese sono legate alle soluzioni in grado di emettere o rilasciare antimicrobici, specie se di origine naturale. Il controllo della proliferazione microbica condotto a partire dalla superficie dell'alimento, la parte più soggetta a contaminazione, sembra il modo migliore per ridurre al massimo l'additivazione di alimenti e bevande e per contrastare più efficacemente la proliferazione di muffe e microrganismi aerobi. L'uso di antimicrobici naturali, inoltre, è in genere ritenuto più sicuro ed è più favorevolmente accettato dal consumatore, rispetto all'impiego di sostanze di sintesi.

Gli antimicrobici naturali provengono da varie fonti, sia vegetali sia animali sia microbiche; la tabella 13.19 presenta un ampio elenco con le principali proprietà di quelli che sono stati proposti e/o indagati per un possibile impiego nell'active packaging. Come si può osservare, queste sostanze possiedono caratteristiche molto diverse di solubilità e volatilità e ciò, ovviamente, vale anche per gli antimicrobici di sintesi; pertanto sono necessarie diverse tecnologie di inclusione nei materiali di packaging e sono da ipotizzare diverse cinetiche di rilascio in funzione anche dell'attività della sostanza prescelta. In termini generali, l'azione dell'antimicrobico, naturale o di sintesi, incluso nel materiale di packaging può corrispondere, come mostra la figura 13.25, a una migrazione controllata dal coefficiente di diffusione e dalla solubilità nella fase a contatto. Un secondo meccanismo, nel caso di sostanze volatili, corrisponde a un trasferimento regolato sia dalla diffusione nel mezzo che le contiene sia dalla temperatura e, in molti casi, anche dalla tensione del vapor d'acqua presente. Si ritiene, infi-

Tabella 13.19 Antimicrobici naturali di possibile impiego come active packaging

Antimicrobico	Annotazioni
Citrale	Aldeidi derivate dall'olio essenziale di agrumi, efficace contro <i>Salmonella</i> e <i>Listeria</i> ; autorizzato come aromatizzante negli alimenti; solubile in acqua
Carvacrolo	5-Isopropil-2-metilfenolo estratto dall'origano, volatile; efficace contro <i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i> , <i>P. islandicum</i>
Cinnamaldeide	3-fenilpropen-2-enal dall'estratto di cannella, liquido a temperatura ambiente, bolle a 251 °C; efficace contro <i>E. faecalis</i> , <i>E. coli</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>S. aureus</i> , <i>Salmonella</i> e <i>Vibrio</i>
Timolo	Dall'olio essenziale del timo; flavonoide volatile; insolubile in acqua; efficace contro <i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i> , <i>Salmonella</i> ; autorizzato come aromatizzante negli alimenti
Mentolo	Sostanza cerosa e cristallina ottenuta dalle foglie o dall'O.E. di menta; efficace contro <i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i> , <i>Salmonella</i> ; autorizzato come aromatizzante negli alimenti

segue

Tabella 13.19 segue

Antimicrobico	Annotazioni
LAE	Etil estere del lauril arginato; sostanza GRAS in USA; efficace contro Gram+, Gram-, muffe e lieviti
Acido acetico	Prodotto da <i>Acetobacter aceti</i> e <i>Gluconobacter suboxydans</i> ; odore pungente; efficace contro <i>E. coli</i> O157:H7, <i>L. monocytogenes</i> , <i>Salmonella</i>
Acido lattico	Prodotto da molti Gram+; bolle a 122 °C a 0,016 atm; efficace contro <i>Y. enterocolitica</i> ; meno efficace dell'acido acetico
Acido citrico	Da molte fonti vegetali: efficace contro <i>Y. enterocolitica</i>
Lisozima	Proteina globulare dell'albume d'uovo, solubile in acqua, stabile a pH tra 6 e 9; efficace contro Gram+, Gram-, <i>E. coli</i> , <i>L. innocua</i> , <i>P. fluorescens</i> , <i>S. aureus</i> ; autorizzato come additivo negli alimenti
Lattoferrina	Glicoproteina capace di sequestrare il ferro; ottenuta dal siero di latte, stabile tra pH 6 e 8; sensibile a pH <3; solubile in acqua; efficace contro <i>Listeria</i> spp., <i>Streptococcus</i> spp., <i>Pseudomonas</i> spp.
Estratto di Senape	Contiene il principio attivo volatile isosolfocianato di allile
Estratto di Wasabi	Contiene il principio attivo volatile isosolfocianato di allile
Estratto di Vaccinium vitis-idea	Ricco di polifenoli attivi; solubile in acqua; efficace per la riduzione della conta totale in carni fresche
Estratto di aglio	Contiene il principio attivo alicina; termolabile ma resistente a pH acidi e basici; solubile in acqua e insolubile in solvente; efficace contro <i>E. coli</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>S. aureus</i> e <i>Salmonella</i>
Estratto di aloe	Estratto da <i>Aloe</i> spp.; ingrediente di bevande; solubile in alcol; efficace contro <i>Enterobacter</i> spp. e <i>Enterococcus</i> spp.
O.E. di cannella	Ricco di sostanze volatili; insolubile in acqua; stabile tra pH 3 e 10; efficace contro <i>B. cereus</i> , <i>C. albicans</i> ; autorizzato come additivo negli alimenti
Tè verde	Ricco di catechine e altri fenoli antiossidanti; solubile in acqua; efficace contro <i>S. aureus</i> , <i>Salmonella</i> , <i>Listeria</i> spp.
O.E. di origano	Ricco di sostanze volatili; insolubile in acqua; stabile tra pH 3 e 10; efficace contro <i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i>
Propoli	Estratto decerato e idrodispersibile di propoli; stabile a 100 °C per 30 minuti; autorizzato come additivo negli alimenti; efficace contro <i>S. aureus</i>
O.E. di basilico	Eugenolo è il principio attivo più importante; contiene anche metileugenolo, metilcinnamato e linalolo; autorizzato come aromatizzante negli alimenti; efficace contro <i>A. hydrophila</i> , <i>P. fluorescens</i> , <i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i> , <i>Salmonella</i>
Nisina A	Batteriocina prodotta da <i>Lactococcus lactis</i> ; autorizzato come additivo negli alimenti; efficace contro Gram+ ed endospore; cationica e anfoterica; stabile per 15 minuti a 121 °C; optimum di attività a pH 3; solubile a pH acidi
Pediocina	Batteriocina prodotta da <i>P. acidilactici</i> e <i>P. pentosaceus</i> ; efficace contro Gram+, <i>E. coli</i> , <i>L. monocytogenes</i> , <i>Pseudomonas</i> spp. e <i>S. typhimurium</i>
O.E. di chiodi di garofano	Contiene il principio attivo eugenolo; stabile a 100 °C per 30 minuti, insolubile in acqua; autorizzato come additivo negli alimenti e come sostanza di base per i polimeri; efficace contro <i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i> , <i>Salmonella</i> , <i>Listeria</i> spp.
Sakacina	Batteriocina prodotta da <i>Lactobacillus sakei</i> ; stabile per 30 minuti a 121 °C; efficace contro Enterobacteriaceae, <i>L. monocytogenes</i> , <i>S. aureus</i>

O.E. = olio essenziale

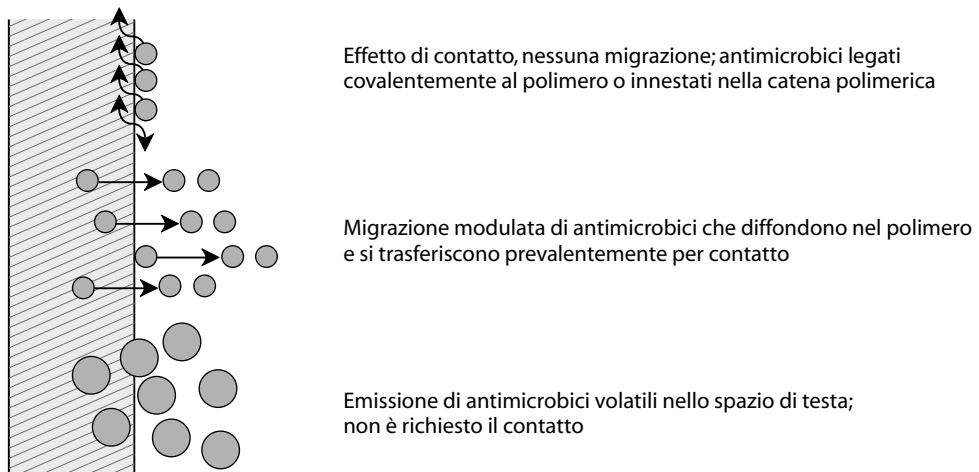


Figura 13.25 Modalità d'azione di un antimicrobico incluso nel materiale di packaging mediante tecniche diverse.

ne, che un'azione efficace possa essere esercitata da molecole legate covalentemente al polimero e non rilasciate a contatto. In questo caso è ipotizzabile che l'azione sui microrganismi corrisponda all'inibizione della possibilità di aggregarsi nelle strutture elementari che favoriscono la proliferazione (biofilm), per ragioni di carica elettrica o di energia superficiale.

Se le sostanze sono destinate a una migrazione controllata, possono essere aggiunte al polimero in fase di estrusione come tali, oppure (come si fa per i pigmenti e per numerosi additivi) in forma di *master batch*: granuli di polimero a elevata concentrazione dell'ingrediente attivo, che migliorano la distribuzione e consentono di dosare meglio la sostanza. In alternativa, e soprattutto per gli antimicrobici termolabili, l'ingrediente attivo può essere disperso in una lacca che viene applicata sulla superficie del film che andrà a contatto con l'alimento. Nel caso di antimicrobici volatili, vengono frequentemente fatti adsorbire su un supporto solido, che – contenuto in bustine di materiale microforato o molto permeabile – rappresenterà il mezzo di emissione all'interno dell'imballaggio. Per sostanze volatili o facilmente degradabili si è anche sperimentata la tecnica della microincapsulazione: capsule di ciclodestrine o di resine sintetiche, che danno luogo a estesi legami crociati, vengono realizzate racchiudendo al loro interno l'opportuna quantità di principio attivo e poi aggiunte al polimero in fase di produzione o depositate per laccatura sulla superficie del film.

Va infine ricordato che ogni antimicrobico, naturale o di sintesi, mostra in genere una specificità d'azione nei confronti di varie specie microbiche e tale specificità deve essere conosciuta e valutata attentamente per decidere l'applicazione finale. In definitiva, la progettazione di un packaging attivo dotato di caratteristiche antimicrobiche è un processo complesso e articolato, come testimoniano le numerose ricerche ed esperienze che sono state condotte in questo specifico campo.

Tra le sostanze di natura peptidica, è stato ipotizzato e sperimentato l'uso di batteriocine, come nisina, pediocina e sakacina, e di enzimi, come lisina, lattoperossidasi e lattoferrina, anche in combinazione tra loro; si tratta di molecole idrosolubili con diversa resistenza termica e attività. Molte sostanze pure di origine vegetale – come mentolo, cinnamaldeide (dal-

la cannella), allicina (dall'aglio) e isosolfocianato di allile (dalla senape o dall'estratto di Wasabi) – o prodotte per sintesi da sostanze naturali, come l'estere etilico del lauril arginato, sono sotto indagine quali potenziali antimicrobici da inserire in materiali attivi; alcune di queste sostanze possono essere sciolte in solventi, altre sono prevalentemente volatili. Tra queste ultime, oltre ai diversi oli essenziali già citati in tabella 13.18, meritano particolare attenzione l'etanolo, l'anidride solforosa e il diossido di cloro.

L'etanolo, adsorbito su gel di silice poi confezionato in bustine permeabili, rappresenta una soluzione di active packaging antimicrobico già in commercio in molti paesi stranieri (Ethicap); l'odore dell'alcol, che potrebbe rappresentare un problema per il consumatore, può essere mascherato da altri aromi. L'anidride solforosa viene liberata dal bisolfito incorporato in materiali cellulósici per effetto dell'umidità ambientale e si è rivelata utile nel controllare l'ammuffimento di uva e altri frutti. Anche il diossido di cloro (ClO_2) viene generato da precursori (un acido e un sale) per effetto dell'umidità e della temperatura; l'interesse per questa sostanza è legata al fatto che ha un'azione poco specifica ed è attiva su microrganismi patogeni.

Come la precedente soluzione, anche il rilascio di ioni di argento da sistemi immobilizzati (zeoliti, anche in forma di nanoparticelle) si è rivelato molto efficace e su largo spettro, trovando, tuttavia, applicazioni commerciali non di largo consumo né di interesse prevalentemente alimentare. L'attività antimicrobica degli acidi sorbico, propionico e benzoico (tutti additivi alimentari ammessi) è stata sfruttata in sistemi di active packaging che prevedono l'incorporazione delle rispettivi anidridi, più idrofobiche degli acidi e più affini alle poliolefine, che possono essere trasformate in acidi e rilasciate per contatto dall'umidità del prodotto. Un'ultima opzione molto investigata è sfruttare le proprietà intrinsecamente antimicrobiche di polimeri, naturali o sintetici, che possono essere trasformati in film o in oggetti; in questa direzione vanno gli studi condotti sul chitosano (derivato della chitina di varia origine animale, vedi anche par. 9.1.1.3), su poliammidi trattate con radiazioni UV e su poliesteri e cellulose trattati con plasmi freddi.

13.6.2 Intelligent packaging

L'espressione *intelligent packaging* è stata a lungo utilizzata con significati ambigui e vaghi. Secondo il Regolamento CE 1935/2004: "per materiali e oggetti intelligenti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari s'intendono materiali e oggetti che controllano le condizioni del prodotto alimentare imballato o del suo ambiente". Una definizione senz'altro più ampia ed esaustiva è quella proposta recentemente da Yam e collaboratori, che hanno definito intelligent packaging un sistema di packaging in grado di svolgere funzioni intelligenti – quali la rilevazione, l'avvertimento, la registrazione, la tracciabilità, la comunicazione ecc. – al fine di prendere più facilmente decisioni che possono contribuire al prolungamento della shelf life, aumentare la sicurezza, migliorare la qualità, fornire informazioni e avvertire in merito a possibili problemi.

Secondo quest'ultima definizione, e altre diffuse in ambito scientifico, l'esclusività del packaging intelligente è la sua capacità di comunicare: dal momento che la confezione e l'alimento si muovono costantemente insieme all'interno del ciclo di produzione e distribuzione, la confezione è nella migliore posizione per comunicare le condizioni o, più in generale, le informazioni che possono arrivare dall'alimento. Una confezione è, dunque, intelligente se ha la capacità di seguire il movimento di un alimento, se è in grado di rilevare le condizioni dell'ambiente interno o esterno alla confezione, se riesce a monitorare la qualità o la sicurezza di un prodotto alimentare e, soprattutto, se provvede in tempo reale ad avver-

Tabella 13.20 Principali funzioni dell'intelligent packaging

-
- Monitoraggio e indicazione delle condizioni di conservazione
 - Informazione remota sull'identificazione del prodotto
 - Informazioni sull'origine e sulla filiera produttiva
 - Informazioni sull'uso del prodotto
 - Evidenziazione di compromissione della confezione
 - Ausilio promozionale e di marketing
 - Assistenza per la corretta movimentazione del prodotto nella catena commerciale
 - Scambio di informazioni con altre tecnologie intelligenti finalizzato ad assicurare l'uso appropriato del prodotto
-

tire il consumatore, il distributore o il produttore dello stato di conservazione del prodotto stesso. In situazioni appropriate, le funzioni specifiche dell'imballaggio intelligente, di quello attivo e di quello tradizionale possono operare insieme per fornire la migliore e più globale soluzione di confezionamento.

L'imballaggio intelligente gioca un ruolo importante nel facilitare il flusso di materiali e di informazioni nel ciclo di distribuzione alimentare; alcune delle sue principali funzioni sono riportate nella tabella 13.20. Qualunque sia la forma (packaging primario, secondario o terziario), il packaging può anche facilitare il flusso di informazioni tra i diversi attori protagonisti della catena produttiva e distributiva: in ogni fase può, infatti, trasportare informazioni specifiche a prescindere dalla modalità di trasporto (via treno, nave, autocarro ecc.) oppure può trasmettere informazioni relative all'identità o alla qualità del prodotto visivamente (per esempio grazie all'uso di un indicatore) o elettronicamente (per esempio attraverso un codice a barre o via Internet).

13.6.2.1 Dispositivi di intelligent packaging

I dispositivi di intelligent packaging cui si fa riferimento sono, nella maggior parte dei casi, piccole etichette o tag (cioè piccoli dispositivi elettronici in forma di etichetta) applicati sull'imballaggio per facilitare la comunicazione attraverso la catena di distribuzione, al fine di prendere provvedimenti adeguati al raggiungimento dei benefici desiderati, ossia del miglioramento della qualità e della sicurezza alimentare. In tabella 13.21 sono riportate le principali tipologie di tali dispositivi che possono essere suddivise in due principali categorie: dispositivi che contengono e sono in grado di veicolare un certo numero di informazioni legate all'identità del prodotto (noti come *data carriers*) e dispositivi che sono utilizzati per monitorare alcune caratteristiche del prodotto e/o dell'ambiente esterno o interno alla confezione e, qualora necessario, per avvertire il distributore o il consumatore di un potenziale pericolo (quali, per esempio, gli indicatori e gli integratori tempo-temperatura, i biosensori e gli indicatori di gas).

È importante sottolineare che i dispositivi di intelligent packaging differiscono gli uni dagli altri non solo in relazione alla struttura fisica, ma anche e soprattutto per la quantità e la tipologia di dati che sono in grado di contenere e per la modalità con cui questi dati sono raccolti, conservati e distribuiti. Proprio per queste peculiarità, in un sistema di imballaggio intelligente possono essere impiegati dispositivi con proprietà differenti ma complementari a livello dei principali punti strategici della catena di produzione e di distribuzione.

Tabella 13.21 Principali tipologie di dispositivi di intelligent packaging

Tipologia	Posizionamento rispetto alla confezione	Funzione
Indicatori di temperature limite	Esterno	Monitorare e indicare le temperature di esposizione
Integratori tempo-temperatura (TTI)	Esterno	Monitorare le condizioni di conservazione e la qualità del prodotto
Indicatori di gas	Interno/Esterno	Monitorare la qualità dell'alimento segnalando la presenza di un gas (O ₂)
Indicatori di difetti di integrità	Interno/Esterno	Indicare la presenza di microfori o di difetti di saldatura
Indicatori di freschezza	Interno/Esterno	Monitorare uno o più attributi di qualità dell'alimento
Codici a barre	Esterno	Definire l'identità per un controllo logistico
Tag di identificazione elettronica	Esterno	Antifurto, protezione del marchio, controllo logistico, localizzazione, flusso di informazioni, anti-manomissione

Indicatori e integratori tempo-temperatura (TTI)

Gli indicatori di temperatura sono in genere costituiti da etichette autoadesive che vengono posizionate sull'imballaggio di trasporto o sulla singola unità di vendita. Attualmente sono disponibili in commercio almeno tre tipologie di dispositivi in grado di monitorare la temperatura: gli indicatori di temperature critiche, gli indicatori di storia termica parziale e gli indicatori di storia termica totale.

I primi indicano solo se la confezione contenente il prodotto è stata esposta a una temperatura esterna all'intervallo di valori permesso: alcuni indicatori cambiano irreversibilmente colore se mantenuti al di sopra di un intervallo critico, altri, più recenti, si basano su inchiostri termocromici o termosensibili in grado di segnalare l'abuso di temperatura con un cambiamento di colore di una stampa.

Gli indicatori di storia termica parziale rispondono ed elaborano l'effetto della temperatura solo al di sopra o al di sotto di determinate temperature critiche.

Gli integratori di storia termica completa rispondono in modo continuo alle variazioni e fluttuazioni di temperatura e integrano la risposta per mostrarne l'effetto cumulativo nel tempo sulla qualità.

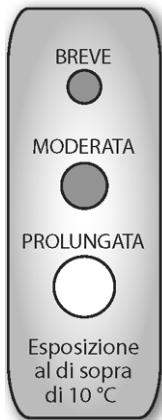
Generalmente le risposte di tali etichette sono di tipo visivo e si basano su reazioni enzimatiche, reazioni di diffusione confinata o reazioni di polimerizzazione, che si traducono in variazioni progressive e irreversibili dell'intensità di colore di specifici coloranti in specifiche posizioni nell'etichetta (figura 13.26). In particolare, il meccanismo generale di funzionamento degli indicatori TTI si basa sulla velocità di una reazione chimica, enzimatica o chimico-fisica che è responsabile del cambiamento di colore. In pratica la variazione di colore dell'indicatore avviene, a tutte le temperature, con la stessa velocità della perdita di "freschezza" dell'alimento e tale cambiamento di colore informa il consumatore e gli utenti della catena di commercializzazione del corretto mantenimento delle condizioni di conservazione del prodotto confezionato (vedi cap. 16).

Esempio di TTI



Indicazione di utilizzo

Non utilizzare se il cerchio interno è più scuro di quello esterno



La comparsa della colorazione nelle tre finestrelle indica che il dispositivo è stato esposto a una temperatura di 2 °C superiore alla temperatura di risposta

Figura 13.26 Esempi di funzionamento di due tipologie di TTI.

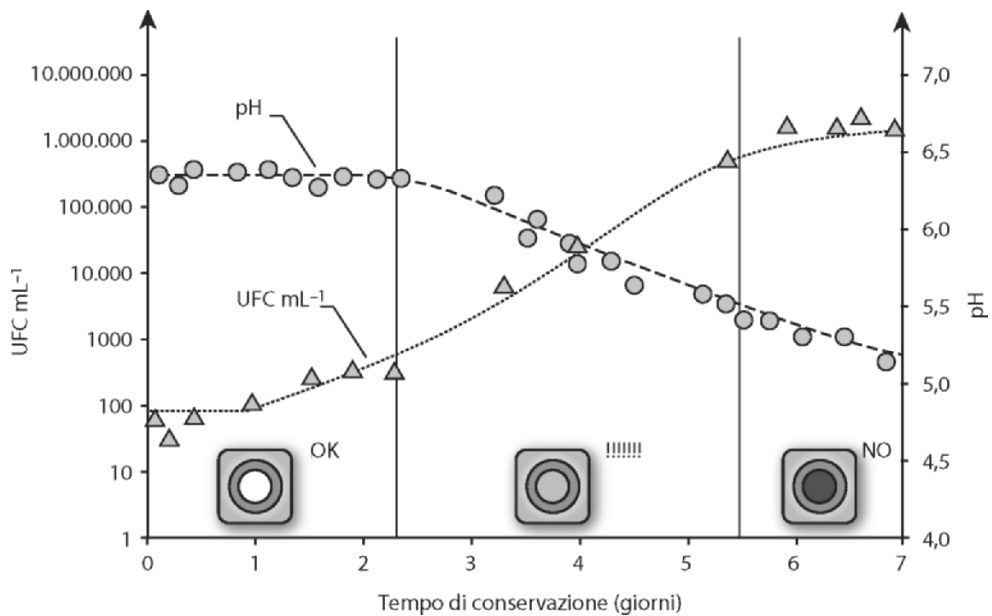


Figura 13.27 Esempio di risposta di un indicatore TTI applicato a confezioni di latte fresco. (Modificato da Riva, 2008)

In figura 13.27 è riportato a titolo d'esempio il comportamento di latte intero pastorizzato sottoposto a regimi casuali di esposizione termica. Le confezioni di latte sono state "etichettate" con indicatori TTI e conservate per differenti periodi in regimi casuali e variabili di temperatura, anche oltre la loro data di "scadenza". Risulta evidente come all'esaurimento del potenziale di risposta dell'indicatore, i parametri di pH e di CBT delle confezioni raggiungano valori indicativi dell'esaurimento del potenziale di qualità e di sicurezza del prodotto: la CBT arriva a circa 10^6 UFC mL⁻¹ e il pH scende di un punto e mezzo.

Sono disponibili in commercio quattro tipologie di TTI: un indicatore basato su composti polimerici, che cambiano colore in seguito alla polimerizzazione di monomeri diacetenici la cui velocità di reazione è dipendente dalla temperatura; uno costituito da un pad di carta assorbente (contenente sostanze colorate con uno specifico punto di fusione) separata da un percorso confinato attraverso un film di poliestere, la cui rimozione rende funzionante l'indicatore (per effetto della temperatura, le sostanze fuse diffondono attraverso il percorso confinato rendendo visibile la variazione di colore); un indicatore basato sull'idrolisi enzimatica di un substrato lipidico che, in funzione della temperatura, causa un decremento del pH e produce un cambiamento di colore; un indicatore, infine, basato sul cambiamento di colore di un cristallo organico fotosensibile, che viene attivato da radiazioni UV.

Indicatori di freschezza

Con l'espressione "indicatori di freschezza" si intendono quei dispositivi in grado di indicare direttamente la qualità dell'alimento confezionato in funzione, soprattutto, della crescita microbica e del metabolismo proprio del prodotto. Questi indicatori sono basati sulla reazione con uno specifico metabolita, che può essere messo in relazione con la qualità microbiologica dell'alimento. Ovviamente deve essere dimostrata una stretta correlazione tra questi metaboliti e la variazione degli attributi di qualità primari di un determinato alimento. Le molecole target di maggiore interesse per tali dispositivi sono rappresentate da glucosio, acido lattico, acido acetico, etanolo, composti organici azotati (come ammoniaca, dietilammina e trimetilammina), ammine biogene (come istamina), composti gassosi come l'anidride carbonica, prodotti di degradazione dell'ATP e composti solforati (come H₂S). L'incremento o la diminuzione di tali composti può essere utilizzato come indicatore di freschezza.

La maggior parte degli indicatori di freschezza disponibili in commercio utilizza una reazione cromatica indotta dall'accumulo del metabolita nello spazio di testa delle confezioni, risultando, per questo, molto simili concettualmente agli indicatori di gas descritti di seguito. I dispositivi più comuni (in forma di etichetta) sono basati sul cambiamento di colore di sostanze che modificano la propria colorazione in funzione del pH.

Indicatori di H₂S possono essere utilizzati per determinare la qualità dell'atmosfera interna di confezioni contenenti prodotti carnei (pollame, in particolare). Sono basati sulla rilevazione del cambiamento di colore della mioglobina, impiegata come pigmento indicatore: durante la shelf life, infatti, l'H₂S viene rilasciato dalla carne e reagisce con la mioglobina dell'indicatore, la cui variazione di colore può essere associata al decadimento qualitativo dell'alimento.

Alcuni dispositivi innovativi sono capaci di rilevare la crescita di microrganismi patogeni per via immunochimica. Si tratta di etichette polimeriche o di inchiostri che modificano il proprio colore in risposta alla presenza di batteri o tossine. Un esempio commercialmente disponibile è costituito da materiali a base poliolefinica nei quali sono immobilizzati anticorpi in grado di riconoscere batteri patogeni (*Salmonella*, *E. coli* O157:H7, *Listeria*). Alcuni di questi biosensori possono essere implementati negli inchiostri utilizzati per la stampa dei co-

dici a barre; in questi sistemi, la presenza di batteri contaminanti causerà sul codice la formazione di una barra scura rendendolo illeggibile dai comuni sistemi a scanner.

Indicatori di gas e di discontinuità

La composizione gassosa all'interno di una confezione può frequentemente essere soggetta a modificazioni nel corso della shelf life per effetto delle caratteristiche del prodotto, della natura e delle prestazioni della confezione e delle condizioni ambientali. Per esempio, la respirazione di un vegetale, la produzione di gas in seguito a metabolismi microbici o la trasmissione di gas attraverso la confezione o attraverso discontinuità del materiale e delle saldature possono causare variazioni anche importanti della composizione atmosferica interna alla confezione.

Gli indicatori di gas sono generalmente posizionati all'interno della confezione per monitorare le variazioni più significative che avvengono nel corso della conservazione. La forma più comune di tali indicatori è rappresentata da etichette, o da compresse, in grado di segnalare con una variazione di colore i cambiamenti nella composizione gassosa. I più comuni e utilizzati sono gli indicatori di ossigeno, che possono rilevare perdite nella confezione, saldature non performanti e variazioni dell'atmosfera modificata e, quindi, prevenire il consumo di prodotti alterati. Molti di questi indicatori si basano su reazioni cromatiche di comuni coloranti redox (per esempio, blu di metilene) che si ossidano in presenza di ossigeno modificando il proprio colore. Gli indicatori di anidride carbonica sono utilizzati nelle confezioni in cui si desidera mantenere elevate concentrazioni di tale gas. In base a reazioni cromatiche sono in grado di mostrare l'esatto range di concentrazione di CO₂ all'interno della confezione: ciò permette, già a livello aziendale, di eliminare dalla catena distributiva quelle confezioni che non contengono il livello corretto di gas, riducendo il tempo necessario per i controlli distruttivi.

Lo svantaggio di molti indicatori di ossigeno e di anidride carbonica è legato alla reversibilità della variazione cromatica, che può causare false letture. Sono però disponibili in commercio anche indicatori di gas la cui reazione cromatica è irreversibile, ma variabile in funzione delle differenti concentrazioni di gas, specialmente di anidride carbonica.

Nell'ambito di questa categoria di indicatori vanno menzionati anche i dispositivi in grado di restituire informazioni in seguito a manomissioni delle confezioni o a danneggiamenti dovuti a shock meccanici accidentali durante le fasi di commercializzazione. Un prodotto sviluppato in Australia, e destinato all'imballaggio flessibile, si basa sulla formazione di un ampio cerchio colorato sulla confezione in corrispondenza della manomissione. Perfino un microforo può essere evidenziato con questo sistema, in modo da allertare il consumatore in merito ai potenziali rischi associati all'uso di quel prodotto confezionato. Altri indicatori sono in grado di informare quando la confezione ha subito shock meccanici inaccettabili durante le fasi di movimentazione: si tratta di laminati contenenti cristalli liquidi o polimeri cristallini che cambiano la loro capacità riflettente in risposta a cariche elettriche o stress meccanici. Possono quindi essere impiegati anche per la prevenzione delle manomissioni.

Tag di identificazione elettronica

Possono essere considerati dispositivi di "intelligent packaging" i tags di sorveglianza elettronica (EAS), di identificazione elettromagnetica (EMID) e i sistemi di identificazione a radiofrequenza (RFID). Questi dispositivi si distinguono più per l'uso che se ne fa, che per la tecnologia che impiegano, basata comunque sulla trasmissione di informazioni mediante opportune frequenze elettromagnetiche.

Un dispositivo per la sorveglianza elettronica (EAS) identifica la presenza dell'oggetto al quale è associato in una specifica area di lettura per proteggere l'oggetto stesso da furti. Sebbene un elevato numero di dispositivi EAS sia disponibile e utilizzato soprattutto per la protezione di beni durevoli nei negozi, le loro applicazioni nel packaging alimentare sono attualmente molto limitate. I sistemi EMID sono costituiti da tag magneticamente neutri, che possono essere facilmente codificati con un numero di identità sicuro, unico e inalterabile che può essere letto a una distanza di 20 mm da uno scanner manuale o da lettori automatici montati su nastri trasportatori. Il codice può essere scaricato o inviato direttamente a processori per la sua analisi e archiviazione; di fatto svolge la stessa funzione di un codice a barre, ma in modo più sicuro e agevole. Un tag RFID, nella sua versione di base, è costituito da un microchip contenente un codice di identificazione (EPC, electronic product code) che rimanda a migliaia di informazioni, molte di più di quelle situabili su un codice a barre, da una miniantenna connessa al microchip (circuito di trasmissione del segnale) e, eventualmente, da una batteria. Il microchip (delle dimensioni di pochi millimetri) è la parte "intelligente" costituita da una memoria non volatile contenente le informazioni, che, grazie all'antenna, vengono trasmesse all'apparato lettore che controllerà i dati ricevuti. Il tag RFID può essere posizionato sia esternamente alla confezione primaria sia, più frequentemente, all'imballaggio secondario o terziario. I sistemi RFID sono stati a lungo disponibili per il trasporto di beni costosi e per il trasferimento di bestiame e solo negli ultimi anni è cresciuto l'interesse verso l'applicazione di tali dispositivi nel settore del packaging e della distribuzione. Alcune stime prevedono che il costo dei tag RFID si porterà in breve tempo nello stesso range dei codici a barre, stimolandone quindi l'utilizzo e l'applicazione.

I tag RFID possono essere classificati in due tipologie: *passivi*, privi di batteria e caricati dall'energia fornita dal lettore, e *attivi*, dotati invece di batteria per fornire energia al circuito del microchip e il segnale radio che arriva al lettore. I tag attivi più costosi hanno un range di lettura di oltre 30 metri, mentre quelli meno costosi arrivano fino a 4,5 metri. Quelli attivi possono essere integrati con un indicatore tempo-temperatura, o un biosensore, per raccogliere informazioni relative alla storia termica o a dati microbiologici. A differenza dei tradizionali TTI, i sistemi TTI/RFID usano un microchip per rilevare e integrare la temperatura nel tempo al fine di determinare la shelf life del prodotto. Lo sviluppo di inchiostri intelligenti e delle tecnologie di stampa consentirà probabilmente ai tag elettronici di essere stampati come circuiti integrati e posti sull'etichetta: il materiale polimerico dissolto in appropriati solventi può, infatti, essere stampato come inchiostro elettronico per formare la struttura necessaria.

La tecnologia RFID è ancora molto giovane; allo stato attuale le sue potenzialità sono rivolte verso problematiche come l'identificazione del prodotto e la sua localizzazione, ma enormi vantaggi potrebbero derivare dalle sue applicazioni nell'ambito del packaging alimentare, dove potrebbero assumere un ruolo fondamentale nel supportare le decisioni riguardanti la sicurezza e la qualità del prodotto in una catena distributiva in continua evoluzione.

13.6.3 Smart packaging

Per l'espressione *smart packaging*, decisamente meno comune delle precedenti, non esiste una chiara definizione come per *active* e *intelligent packaging*. Effettivamente negli anni Ottanta, specie negli Stati Uniti, le parole "smart packaging" sono state per un certo tempo impiegate come sinonimo sia di *active* sia di *intelligent packaging*. Più recentemente le due espressioni *active packaging* e *intelligent packaging* sono state compiutamente definite; dapprima da un progetto di ricerca europeo condotto alla fine degli anni Novanta, poi, come si



Figura 13.28 Uno degli esempi più noti di *smart packaging*: contenitore munito di tappo macina che consente di macinare il pepe al momento.

è visto, dal Regolamento CE 1935/2004. E sono proprio le due precise definizioni proposte dal legislatore europeo che rendono utile il ricorso a questa terza espressione, poiché di fatto esse escludono una serie di nuove invenzioni di packaging che a pieno diritto possono essere definite funzionali, ma che non possono riferirsi né all'imballaggio attivo né a quello intelligente. Ci si riferisce a quelle soluzioni di packaging che forniscono condizioni nuove, migliori e/o più semplici, per la fruizione del prodotto confezionato. Nessuna forma particolare di comunicazione, nessun rilascio o emissione, ma la possibilità di usare il prodotto in una maniera nuova e più funzionale grazie al packaging. La parola inglese *smart* può essere tradotta con significati diversi, quali bravo, intelligente o furbo, che sembrano gli attributi migliori per indicare gli imballaggi autoriscaldanti o autorefrigeranti, quelli per forni a microonde e molti altri ancora, già da tempo presenti sugli scaffali.

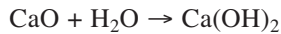
Praticità d'uso

Numerose di queste soluzioni innovative di packaging hanno il fine di migliorare la cosiddetta *convenience* del consumatore finale: compaiono di conseguenza nuove aperture facilitate o comode richiusure di confezioni flessibili o rigide; gli imballaggi si integrano con accessori di consumo, come il cucchiaino che accompagna il budino o il tappo che consente di macinare la spezia (figura 13.28), oppure le varie forme di dispenser per bevande, specie quelle destinate agli sportivi. Tutte queste soluzioni si realizzano grazie a interventi sui materiali e sulle forme del packaging, fornendo nuove funzioni, sebbene finalizzate ad aspetti edonistici, che non hanno nulla a che fare con la qualità igienica o nutrizionale del prodotto confezionato.

Autoriscaldanti e autorefrigeranti

Si tratta di packaging pensati per particolari occasioni di consumo (in barca, allo stadio, in campeggio), quindi per mercati di nicchia, ma comunque estremamente interessanti per le soluzioni tecniche che mettono in campo. Per riscaldare il prodotto contenuto all'interno dell'imballaggio si sfrutta una reazione esoergonica, che avviene cioè con produzione di calo-

re; la più comune è la dissoluzione in acqua di ossido di calcio con formazione di idrossido, che produce a 25 °C 65,2 kJ per ogni mole di ossido idratato.



Tipicamente, un prodotto liquido (caffè, tè, liquore ecc.) può raggiungere la temperatura di circa 60 °C in una decina di minuti. I problemi costruttivi di un packaging autoriscaldante di questo tipo sono quelli di mantenere separati i due reattivi in scomparti diversi dell'imballaggio fino al momento dell'uso – quando una rotazione del fondo o un altro sistema di innescò, metterà in contatto i due scompartimenti – e di garantire la distribuzione del calore in tutte le parti del prodotto. È inoltre possibile regolare la velocità di riscaldamento e la temperatura finale mescolando l'ossido di calcio con altri minerali (CaO-MgO, MgO, MgSO₄, MgCl₂), che possiedono diversi valori di calori di idratazione. In teoria è possibile formulare un vassoio o un contenitore multiscoperto e portare alla temperatura più indicata porzioni alimentari diverse, anche solide, a costituire un pasto completo.

Meno diffuse sono le soluzioni di packaging autorefrigeranti, che sfruttano reazioni endoergoniche quali la dissoluzione di nitrato di ammonio anidro, cloruro di ammonio o sodio tiosolfato. Sono anche state proposte soluzioni più efficaci – ma molto più costose – che prevedono una sottrazione di calore determinata dal passaggio di anidride carbonica dallo stato liquido a quello gassoso.

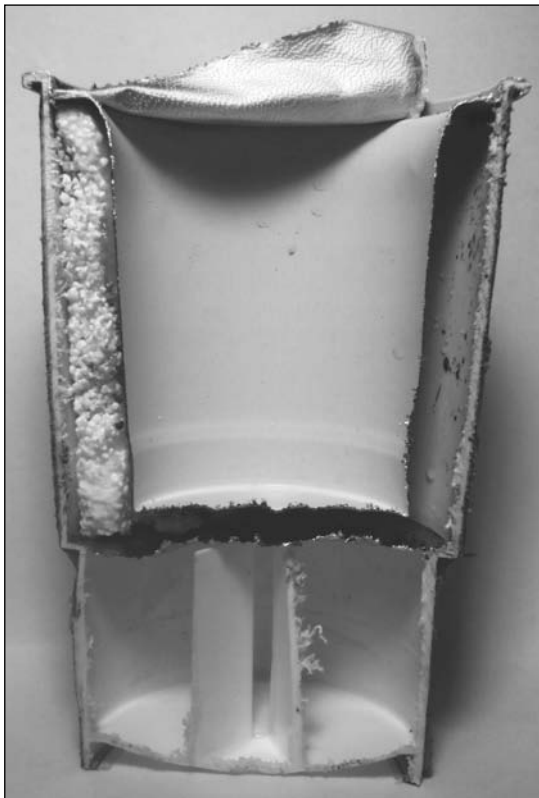


Figura 13.29 Sezione verticale di un contenitore autoriscaldante: sono visibili gli scomparti contenenti i reattivi responsabili della generazione di calore.



Figura 13.30 Sacchetto per preparare i pop corn nel forno a microonde: un sottile strato di materiale suscettore consente di generare nella confezione la temperatura necessaria per far scoppiare il mais.

Packaging per microonde

La diffusione dell'uso del forno a microonde, sia a livello domestico sia nei bar e nelle mense, ha determinato lo sviluppo di una serie di soluzioni di packaging che permettono di sfruttare al meglio i vantaggi delle microonde. Per la cottura o anche solo per il riscaldamento a vapore di prodotti confezionati, sono state sviluppate vaschette dotate di un fondo contenente una riserva di acqua (libera o adsorbita) in grado comunque di generare la pressione di vapore necessaria allo scopo. Alcune tipologie di queste confezioni sono anche dotate di valvole che si aprono quando la pressione del vapore supera un valore inadeguato per il prodotto o che potrebbe provocare la lacerazione dell'imballaggio.

Le soluzioni più originali pensate per il forno a microonde sono forse quelle dei materiali suscettori (vedi par. 3.4.4). Diversi prodotti possono essere convenientemente preparati in forni a microonde, quasi come in quelli convenzionali, grazie a particolari imballaggi contenenti all'interno materiali suscettori. La soluzione più fortunata in questo campo è probabilmente il sacchetto di carta per preparare i pop corn: una leggera metallizzazione presente sul fondo consente, attraverso il fenomeno della suscettività dielettrica, di generare la temperatura richiesta per far scoppiare il mais contenuto al suo interno (figura 13.30).

Gli esercizi di autovalutazione di questo capitolo si trovano a pagina 529

Bibliografia

- Autori Vari (2007) Special Issue on Antimicrobial Packaging and Non-traditional Processing Methods for Low Impact Food Preservation. *Packaging Technology and Science*, 20 (4): 231-273.
- Balasubramaniam VM, Farkas D (2008) High-pressure Food Processing. *Food Sci Techn Int*, 14(5): 413-418.
- Chi-Zhang Y, Yam KL, Chikindas ML (2004) Effective control of *Lysteria monocytogenes* by combination of nisin formulated and slowly released into a broth system. *Int J Food Microbiol*, 90(1): 15-22.
- Demirci A, Panico I (2008) Pulsed Ultraviolet Light. *Food Sci Techn Int*, 14(5): 443-446.

- Direttiva 94/54/CE della Commissione, del 18 novembre 1994, relativa alla specificazione sull'etichetta di alcuni prodotti alimentari di altre indicazioni obbligatorie oltre a quelle previste dalla direttiva 79/112/CEE del Consiglio. GU L 300 del 23.11.1994.
- DM 27 febbraio 1996, n. 209. Regolamento concernente la disciplina degli additivi alimentari consentiti nella preparazione e per la conservazione delle sostanze alimentari in attuazione delle direttive n. 94/34/CE, n. 94/35/CE, n. 94/36/CE, n. 95/2/CE e n. 95/31/CE. GU n. 096 Suppl. Ord. del 24.04.1996.
- Farber JM, Dodds KL (1995) *Principles of Modified-Atmosphere and Sous Vide Product Packaging*. Technomic Publishing, Lancaster, PA.
- Franzetti L, Martinoli S, Piergiovanni L, Galli A (2001) Influence of active packaging on the shelflife of minimally processed fish products in a modified atmosphere. *Packag Technol Sci*, 14(6): 267-274.
- Han JH, Ho CHL, Rodrigues ET (2005) Intelligent packaging. In: Han JH (Ed) *Innovations in food packaging*. Elsevier Academic Press, Amsterdam, pp. 138-153.
- Khadre MA, Yousef AE (2001) Decontamination of a multilaminated aseptic food packaging material and stainless steel by ozone. *J Food Safety*, 21(1): 1-13.
- Lee DS, Yam KL, Piergiovanni L (2008) *Food Packaging Science and Technology*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 384-386; 397-424; 445-478.
- Leistner L (1985) Hurdle effect and Energy saving. In: Downey WK (ed) *Food Quality and Nutrition*. Applied Science, London, pp. 17-28.
- Ooraikul B, Stiles ME (1991) *Modified Atmosphere Packaging of Food*. Chapman & Hall, London.
- Parry RT (1993) *Principles and Applications of Modified Atmosphere Packaging of Foods*. Blackie Academic & Professional, Glasgow.
- Penso G (1991) *Sterilizzazione, disinfezione, preservazione. Tecnologia e controlli*. OEMF, Milano.
- Pfeiffer T (2006) *Study on Microwaveability of Aluminium Foil Packages*. European Aluminium Foil Association (EAFA), Düsseldorf.
- Piergiovanni L (1992) Il Packaging: un ostacolo per definizione. In: Dalla Rosa M, Sensidoni A, Stecchini M (eds) *Azioni combinate nella stabilizzazione dei prodotti alimentari*. RAISA-CNR, Udine.
- Piergiovanni L, Limbo S, Fracchiolla MR (2005) L'impiego del monossido di carbonio nelle atmosfere protettive per i prodotti carnei. In: Porretta S (ed) *Ricerche e Innovazioni nell'industria alimentare*, vol. VII, Chiriotti Editori, Torino.
- Piergiovanni L, Squarzone M, Limbo S (2002) *Linee guida al confezionamento in atmosfera protettiva*. Istituto Italiano Imballaggio, Milano.
- Ramaswamy H, Tang J (2008) Microwave and Radio Frequency Heating. *Food Sci Techn Int*, 14(5): 423-427.
- Ranno JP, Lemaire D (1995) Aseptic packaging. In: Bureau G, Multon J-L (eds) *Food Packaging Technology*, vol. 2. Wiley-VCH, New York, pp. 35-50.
- Regolamento CE 1935/2004 del Parlamento europeo e del Consiglio del 27 ottobre 2004 riguardante i materiali e gli oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari e che abroga le direttive 80/590/CEE e 89/109/CEE. GU L 338 del 13.11.2004.
- Regolamento CE 450/2009 della Commissione del 29 maggio 2009 concernente i materiali attivi e intelligenti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari. GU L 135 del 30.5.2009.
- Riva M (2008) Imballaggio attivo e intelligente: quando il packaging migliora le prestazioni di un prodotto alimentare o informa il consumatore. Atti del Convegno *Etichettatura: aspetti tecnici*. AITA, Verona, 10 Giugno 2008.
- Rodriguez ET, Han JH (2003) Intelligent packaging. In: Heldman DR (ed) *Encyclopedia of agricultural, food, and biological engineering*. Taylor & Francis, pp 528- 535.
- Rooney ML (1995) *Active Food Packaging*. Blackie Academic & Professional, London.
- Scientific Committee on Food (2001) *Opinion of the Scientific Committee on Food on the use of carbon monoxide as component of packaging gases in modified atmosphere packaging for fresh meat* (adopted on 13 December 2001). European Commission Health & Consumer Protection Directorate.
- Sorheim O, Aune T, Nesbakken T (1997) Technological hygienic and toxicological aspects of carbon monoxide used in modified atmosphere packaging of meat. *Trends Food Sci Techn*, 8: 307-312.

- Spencer KC (2005) Modified atmosphere packaging of ready-to-eat foods. In Han JH (ed) *Innovations in food packaging*. Elsevier Academic Press, Amsterdam, pp. 185-201.
- Tewari G, Jayas DS, Holley RA (1999) High Pressure Processing of Foods: An Overview. *Science des Aliments*, 19: 619-661.
- World Health Organization (1999) *High-Dose Irradiation: Wholesomeness of food irradiated with doses above 10 kGy*. Technical Report Series No. 890. WHO, Geneva.
- Yam KL, Takhistov PT, Miltz J (2005) Intelligent packaging: concepts and applications. *J Food Sci*, 70: R1-10.

Capitolo 14

Operazioni di stampa, etichettatura e codificazione

14.1 Introduzione

La stampa, sia di un'etichetta sia dello stesso imballaggio, è un'operazione finale ma non secondaria del processo di produzione di un contenitore per alimenti.

Sono del tutto evidenti l'importanza che essa ha per la promozione e la presentazione del prodotto e l'esigenza di rispettare gli obblighi di etichettatura (sanciti da leggi nazionali e comunitarie), che impongono la presenza sulla confezione di diciture e simboli diversi. Tecniche e modalità di stampa possono avere inoltre una notevole influenza sulla qualità, in special modo sensoriale, dell'alimento confezionato; in alcuni casi, infatti, le operazioni di stampa possono alterare le caratteristiche sensoriali dell'alimento in conseguenza di fenomeni di migrazione, che riguardano solventi o altri costituenti degli inchiostri; in altri casi, le modalità di stampa possono pregiudicare l'ermeticità di una confezione o le sue prestazioni di barriera a gas e vapori.

Non meno importanti sono le tecniche e le problematiche legate alle operazioni di etichettatura e di codificazione, indispensabili per ottimizzare le fasi di distribuzione commerciale.

Di fatto, la conoscenza dei principi e delle tecniche di stampa, di etichettatura e di codificazione rappresenta una componente non trascurabile delle competenze del tecnologo di packaging; per tale motivo, in questo capitolo sono fornite alcune nozioni di base su questi argomenti, rinviando a testi specifici per eventuali approfondimenti.

14.2 Tecniche di stampa

Le tecniche di stampa utilizzate nel settore del confezionamento sono numerosissime e non tutte sono qui descritte esaurientemente; possono essere raggruppate in due generali *sistemi di stampa*, indicati con le espressioni *stampa per contatto* e *stampa senza contatto*. Le due definizioni fanno riferimento al fatto che, nel primo caso, un elemento stampante inchiostroato viene premuto contro la superficie da stampare (stampa diretta) o contro la superficie di un materiale che, a sua volta per contatto (stampa indiretta), trasferirà l'inchiostro sulle superfici da stampare definitivamente; nel secondo caso, invece, non vi è alcuna forma di contatto tra l'elemento stampante e la superficie da stampare.

Il sistema di stampa per contatto può essere realizzato secondo principi di stampa diversi, corrispondenti a differenti tecniche: *rilievografica*, *planografica* e *incavografica*.

Altre tecniche minori, che non rientrano in questa classificazione, vengono utilizzate nella decorazione e nell'etichettatura degli imballaggi alimentari e ad alcune di esse si farà sommariamente cenno.

14.2.1 Stampa per contatto

14.2.1.1 Stampa rilievografica

La stampa in rilievo è il metodo più antico; per trattenere l'inchiostro utilizza grafismi in rilievo, che prendono il nome di lastre o *cliché* e rappresentano la matrice di stampa; a seconda delle applicazioni, le lastre possono essere realizzate in metallo, gomma o speciali polimeri fotosensibili. Per ottenere effetti di contrasto o sfumatura si può utilizzare il cosiddetto *retino*, che consiste nella suddivisione della superficie stampante in punti, più o meno addensati, per regolare la quantità di inchiostro trasferito e creare gli effetti desiderati.

I tipi di stampa in rilievo più usati sono la *tipografia* e la *flessografia*, che si differenziano per le diverse caratteristiche delle superfici stampanti e degli inchiostri.

La tecnica di stampa rilievografica più classica e tradizionale è la tipografica, che utilizza elementi stampanti metallici e inchiostri specifici piuttosto densi. Tale tecnica si basa sull'impiego di un cliché in rilievo, che viene applicato a una base piana o a un cilindro. Il trasferimento dell'inchiostro, che costituisce il procedimento di stampa vero e proprio, avviene comprimendo il materiale da stampare sulla forma da stampa inchiostrata (figura 14.1). La stampa tipografica è comunemente utilizzata per la realizzazione di immagini e testi su etichette e cartellini, mentre non trova molte applicazioni nel settore dei materiali di confezionamento.

La stampa rilievografica *offset* (a secco) è una tecnica indiretta, nella quale il passaggio dell'inchiostro non avviene direttamente, ma indirettamente attraverso un rullo intermedio di gomma (caucciù). In questo modo è possibile trasferire l'inchiostro non soltanto su supporti lineari (come carta e film plastici), ma anche su oggetti cilindrici, come barattoli, oppure su tubetti deformabili in plastica o metallo. Con tale tecnica, infatti, le immagini inchiostrate vengono trasferite sul cilindro intermedio in caucciù che, a sua volta, scorre contro le pareti dell'oggetto rotondo (figura 14.2). Per questo tipo di stampa si utilizzano inchiostri in pasta per evitare che si spandano durante l'assemblaggio dell'immagine.

Di più recente applicazione, ma più importante per il settore del confezionamento, è la tecnica flessografica, così denominata perché gli elementi stampanti sono di gomma come

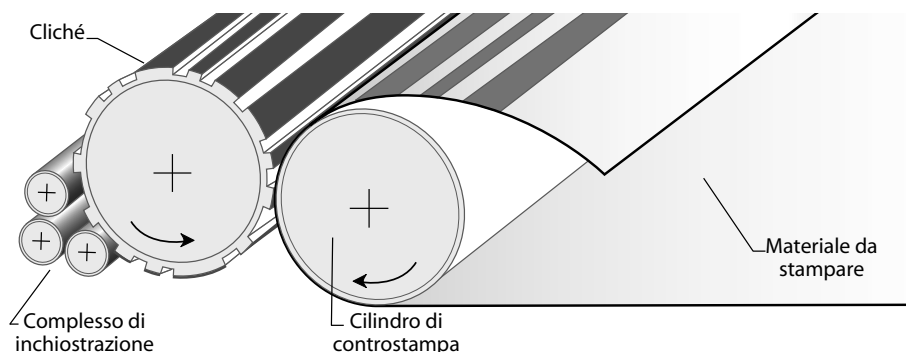


Figura 14.1 Rappresentazione schematica della stampa tipografica.

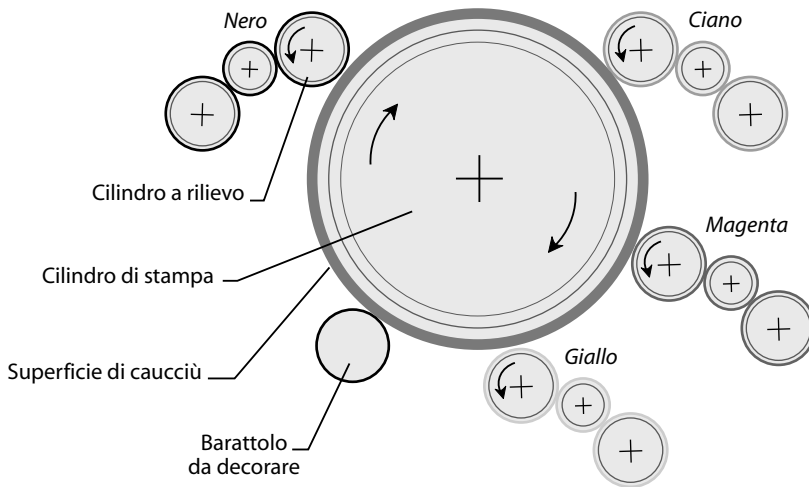


Figura 14.2 Rappresentazione schematica della stampa offset a secco in quadricromia.

nei comuni timbri. Dagli anni Cinquanta questa tecnica ha registrato un notevole sviluppo, legato anche alla comparsa dei fotopolimeri, che consentono di realizzare gli elementi di stampa in modo accurato ed economico; ciò permette di realizzare stampe molto ben definite, analogamente ad altre tecniche più classiche, su quasi tutti i materiali, salvo lamiere e legno. In tale procedimento si impiegano lastre elastiche, riportanti in rilievo il soggetto da imprimere, montate su un cilindro. L'inchiostro viene trasferito mediante un rullo metallico inciso (chiamato *anilox*) e l'eccedenza viene rimossa da un apposito rullo o da una racla. Per creare immagini senza sbavature e imprecisioni, si esercita sulle lastre elastiche una pressione il più possibile controllata (figura 14.3).

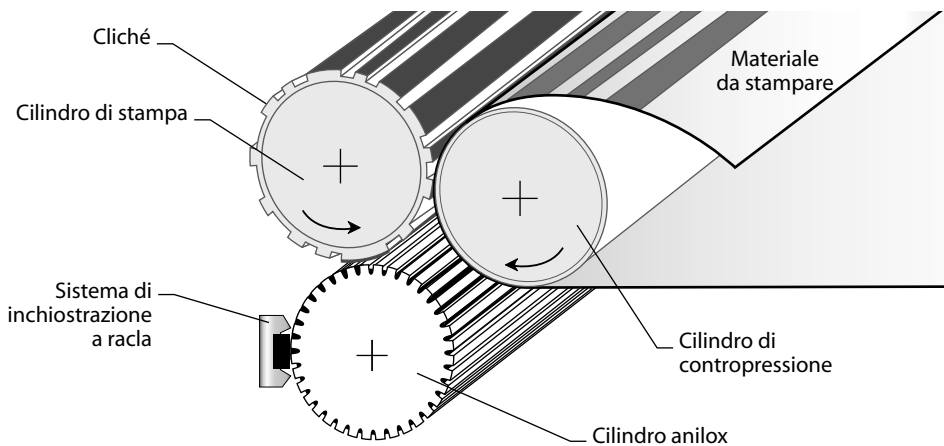


Figura 14.3 Rappresentazione schematica della stampa flessografica.

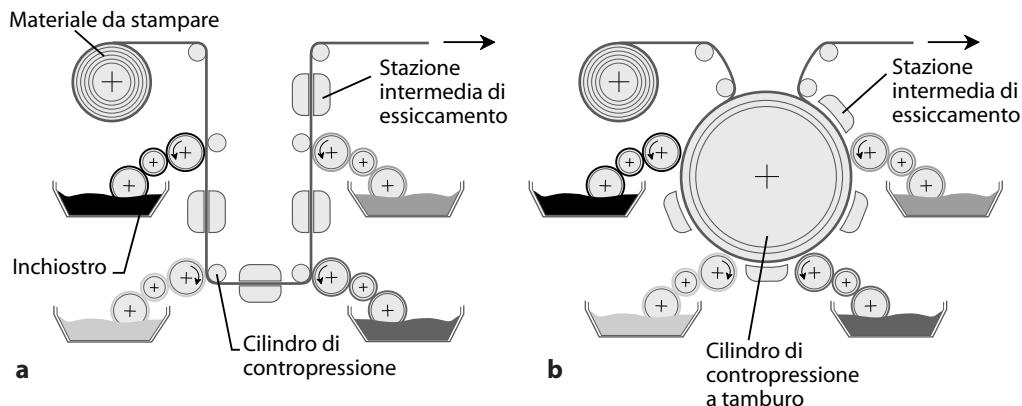


Figura 14.4 Rappresentazione schematica della stampa flessografica in quadricromia con stazioni di stampa multiple (a) e con tamburo centrale (b).

Il procedimento flessografico consente di depositare inchiostri fluidi o consistenti su qualsiasi supporto di stampa. Nel settore del food packaging si prestano a essere stampati con questa tecnica numerosi materiali; in particolare: cartoni ondulati, cartoni kraft e cartoncini, ma anche etichette adesive e materiali plastici, che non subiscono danneggiamenti o tagli durante la stampa grazie alle superfici flessibili dei rulli. La stampa flessografica a colori richiede impianti che prevedono, come minimo, quattro diverse stazioni di stampa (una per ogni colore primario: ciano, magenta, giallo e nero), intercalate da stazioni di asciugatura (figura 14.4).

Gli inchiostri utilizzati in flessografia sono molto spesso a base solvente, che deve pertanto essere fatto evaporare per la perfetta essiccazione della stampa. Un tempo erano impiegati i cosiddetti inchiostri all'anilina (in seguito vietati per la loro riconosciuta tossicità); oggi vengono utilizzati inchiostri diversi, anche a *pigmenti*, di fatto simili a quelli utilizzati nella stampa a rotocalco (vedi oltre).

Tra le stampe a rilievo possono essere incluse alcune tecniche minori, come quelle che utilizzano elementi stampanti ad aghi o a tamburi con caratteri preformati; tali elementi, premuti contro un nastro inchiostrato, consentono l'impressione di caratteri, codici, date e brevi indicazioni assai utili nei casi di *sovrastampe*, stampe estemporanee e di contenuto variabile, realizzate spesso su stampe o decorazioni preesistenti.

14.2.1.2 Stampa planografica

Questa tecnica di stampa superficiale prevede elementi nei quali le parti stampanti e quelle non stampanti sono disposte sullo stesso piano ma modificate nella loro natura (idrofobica o idrofilica) per accettare o meno l'inchiostro. A differenza di una lastra in rilievo, una lastra di stampa litografica è piatta e liscia.

La tecnica capostipite delle numerose forme oggi esistenti di stampa planografica è la *litografia*, così definita perché gli elementi stampanti erano rappresentati da lastre di pietra (in greco: *lithos*) opportunamente levigate, sulle quali venivano eseguiti disegni e scritte con sostanze grasse; le zone così trattate trattengono particolari inchiostri di natura idrofobica, che

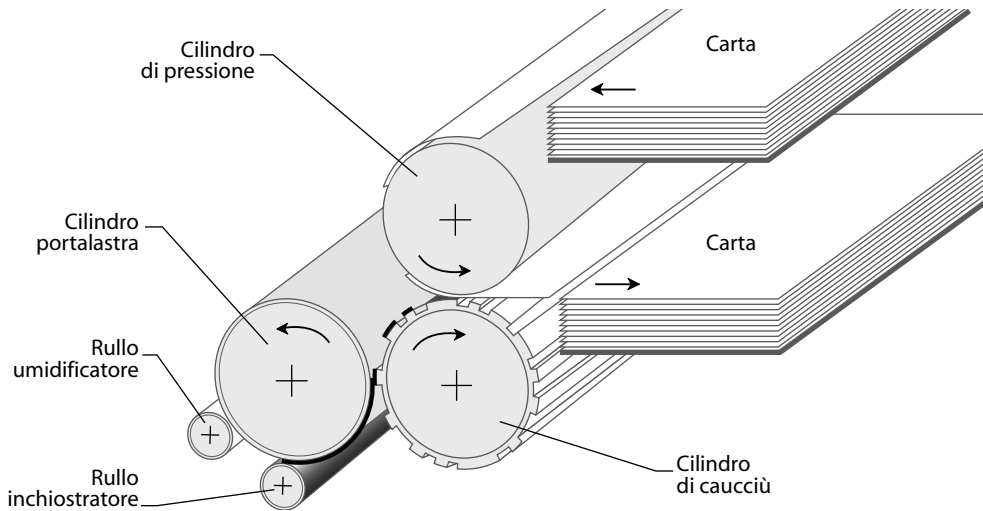


Figura 14.5 Rappresentazione schematica della stampa litografica offset.

invece non aderiscono alle parti non trattate (idrofile); l'immagine grafica ottenuta veniva trasferita in piano sulla superficie da stampare.

Nella moderna stampa litografica si utilizzano lastre metalliche, preventivamente ricoperte con un sottile strato di materiale fotosensibile (fotopolimero), sulle quali viene applicata una pellicola trasparente con l'immagine da riprodurre (positivo fotografico). La lastra ricoperta dalla pellicola viene quindi esposta a una fonte di luce UV: le zone del fotopolimero illuminate diventano superficialmente solubili e sono asportate in un successivo lavaggio, mentre le zone non illuminate risultano ricettive agli inchiostri idrofobici utilizzati, consentendo il trasferimento dell'immagine. Anche in questo caso si può fare uso del retino per ottenere una migliore qualità dell'immagine.

Le più comuni tecniche di stampa litografica operano oggi in *offset* e quindi l'immagine dalla lastra piana è trasferita su un cilindro rivestito di caucciù che agisce da supporto intermedio (figura 14.5). La fase di asciugatura può essere accelerata mediante calore o combinando fasi di assorbimento e ossidazione. Tale fase rappresenta un punto critico, in quanto la complessa composizione degli inchiostri e la relativa difficoltà di eliminazione dei solventi, dei residui e dei prodotti di decomposizione, possono alterare le caratteristiche sensoriali e la sicurezza dell'alimento confezionato.

Le tecniche planografiche offrono i migliori risultati in termini di definizione dell'immagine. La litografia è ampiamente utilizzata per i materiali cellulosici (come carta, cartoncino ed etichette), ma si presta anche per la stampa di fogli metallici destinati alla costruzione di contenitori. In quest'ultimo caso l'asciugatura della stampa e l'eliminazione dei solventi sono eseguite mediante forni riscaldati o lampade UV.

14.2.1.3 Stampa incavografica o rotocalco

Con questa tecnica i caratteri e le immagini vengono trasferiti sulla superficie stampabile da un elemento caratterizzato da numerose piccole cavità, nelle quali viene introdotto l'inchio-

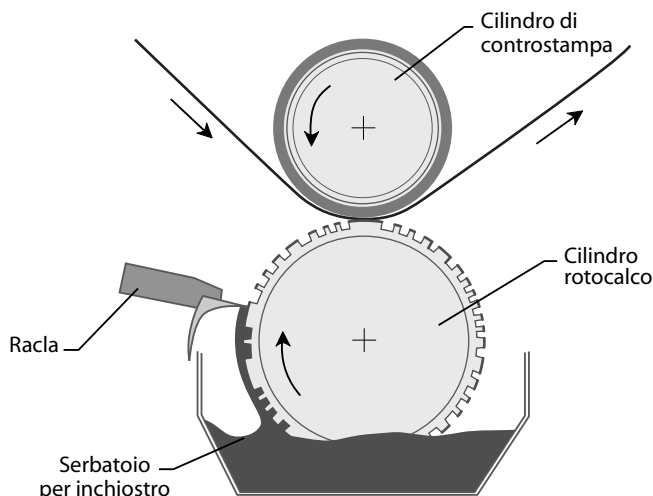


Figura 14.6 Rappresentazione schematica della stampa a rotocalco.

stro che sarà trasferito durante la stampa. Nella rotocalcografia si impiegano rulli d'acciaio rivestiti da un sottile strato di rame, depositato per via elettrochimica, che viene inciso per formare le cavità che trasferiranno l'inchiostro. Terminata questa operazione, il rullo viene placcato con un sottile strato di cromo, in modo da ottenere una superficie dura in grado di resistere alla lama che rimuoverà l'eccesso di inchiostro.

Le incisioni sono formate per asportazione meccanica (con un bulino di diamante o per azione di un raggio laser) o, più spesso, per azione di un acido sulla superficie del cilindro. La diversa profondità degli alveoli e/o la loro differente superficie e distribuzione consentono di regolare la quantità di inchiostro trasferito e quindi l'intensità e il contrasto della stampa. A seconda delle caratteristiche delle cavità e delle modalità di trasferimento dell'inchiostro sul supporto da stampare, si distinguono le diverse tecniche impiegate per la stampa a rotocalco di superfici cellulose e plastiche:

- rotocalco convenzionale (alveoli con differenti profondità);
- rotocalco autotipico (alveoli con uguale profondità e differenti superfici);
- rotocalco semi-autotipico (alveoli con superfici e profondità differenti);
- rotocalco elettrostatico (estrazione dell'inchiostro dagli alveoli mediante un campo elettrostatico);
- rotocalco indiretto (con procedimento offset).

Nella stampa a rotocalco il rullo riportante le incisioni ruota parzialmente immerso in un recipiente contenente inchiostro fluido, generalmente a base solvente. Una lama d'acciaio applicata lungo il rullo inchiostro asporta l'inchiostro dalla superficie, lasciandolo solo nelle cavità. L'inchiostro viene quindi trasferito sul materiale e l'omogeneità della deposizione è assicurata dalla pressione esercitata dal cilindro di controstampa (figura 14.6).

La stampa a colori si ottiene usando un rullo stampante distinto per ognuno dei quattro inchiostri di base (ciano, magenta, giallo e nero), ognuno dei quali viene alloggiato in un'unità di stampa distinta.

14.2.2 Stampa senza contatto

14.2.2.1 Stampa a getto di inchiostro

Fu il fisico Lord Kelvin a proporre, oltre un secolo fa, la prima forma di stampa a getto di inchiostro, divenuta popolare (perché applicabile a basso costo) solo negli ultimi decenni.

La tecnica più comune di formazione delle gocce d'inchiostro, detta *comandata*, prevede che l'inchiostro venga riscaldato fino alla temperatura di vaporizzazione del solvente da una resistenza; la bolla di vapore che si espande forza l'inchiostro attraverso un ugello, quando il calore diminuisce la bolla si sgonfia, la goccia si stacca dalla testina di stampa e muove verso il supporto da stampare. In questo caso, la tecnologia utilizzata è quindi termica; è caratterizzata da alte frequenze di getto che permettono elevate velocità di stampa.

Nella tecnica detta *continua* vengono invece utilizzati degli ugelli con una tecnologia piezoelettrica. L'inchiostro fluisce continuamente dall'ugello riciclando nel serbatoio; al momento della stampa il sottile getto di inchiostro (caricato elettricamente) viene deviato da un campo elettrico modulabile che è costretto ad attraversare, raggiungendo la superficie da stampare in punti diversi e formando i caratteri desiderati.

La stampa a getto d'inchiostro a tecnologia termica prevede l'impiego di soli inchiostri a base acquosa, mentre per quella a tecnologia piezoelettrica è consentito usare inchiostri UV, oleosi, a base di acqua o di altri solventi. La stampa a getto d'inchiostro è ampiamente utilizzata per la realizzazione di disegni e codici su differenti tipologie di imballaggi per alimenti, quali barattoli metallici, bottiglie di vetro, etichette adesive e contenitori rigidi e flessibili in materiale plastico.

14.2.2.2 Stampa laser

Come la precedente, anche questa tecnica consente di imprimere scritte o codici anche su superfici e oggetti non piani e/o in movimento, anche ad alta velocità. Nelle moderne stampanti laser la superficie stampante viene rivestita con un materiale fotoconduttivo (come selenio o solfuro di cadmio), che in assenza di luce si comporta come un isolante, ma diviene rapidamente conduttore se illuminato. Di conseguenza le zone che vengono illuminate con un sottile fascio laser diventano conduttive e perdono la loro carica, mentre le altre, conservando una carica elettrica, attirano le particelle del toner, che hanno carica opposta. Il toner viene quindi trasferito su carta tramite un procedimento elettrostatico.

14.2.2.3 Serigrafia

L'elemento di stampa è costituito da una rete molto fitta (da 90 a 200 fili per cm) di sottili fili metallici o di materiale sintetico (in origine un tessuto di seta, da cui il nome serigrafia). Nelle zone non destinate alla stampa la rete viene ricoperta da materiale di mascheratura (*stencil*), in modo tale che l'inchiostro – premuto mediante una racla (se denso e privo di solventi) o spruzzato (se a base acquosa o UV) – la attraversi solo nelle zone previste, depositandosi sulla superficie sottostante a formare una stampa inconfondibile, perché caratterizzata da un certo “spessore” (figura 14.7). Le maschere per la serigrafia commerciale vengono solitamente prodotte con mezzi fotomeccanici, ossia impressionando strati di fotopolimero attraverso positivi di pellicole e asportando le parti di fotopolimero non indurite dall'esposizione. È una tecnica generalmente utilizzata per la stampa di oggetti difficilmente decorabili, che presentano, per esempio, forme irregolari. Può comunque essere applicata a materiali diversi quali carta, metallo, plastica, vetro e sughero.

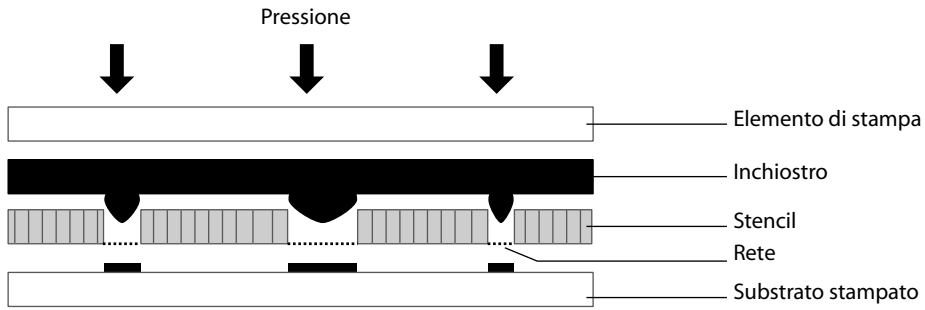


Figura 14.7 Rappresentazione schematica della stampa serigrafica.

14.2.3 Altre tecniche di stampa

Forme e materiali utilizzati per il confezionamento alimentare impongono, o rendono più conveniente, la realizzazione di stampe e sovrastampe con tecniche meno convenzionali, come la stampa *a caldo* (*hot stamping*) e quella *con trasferimento a caldo*. Entrambe queste tecniche sfruttano il calore per trasferire le immagini da un nastro al supporto da decorare.

Nella *stampa a caldo* lo stampo è costituito da un cliché con grafismi in rilievo, che viene opportunamente premuto, previo riscaldamento, contro la parte posteriore di un nastro di poliestere rivestito a foglia con uno strato di *carta release*, strati decorativi e protettivi e uno strato di adesivo a diretto contatto con il supporto da decorare (figura 14.8). La combinazio-

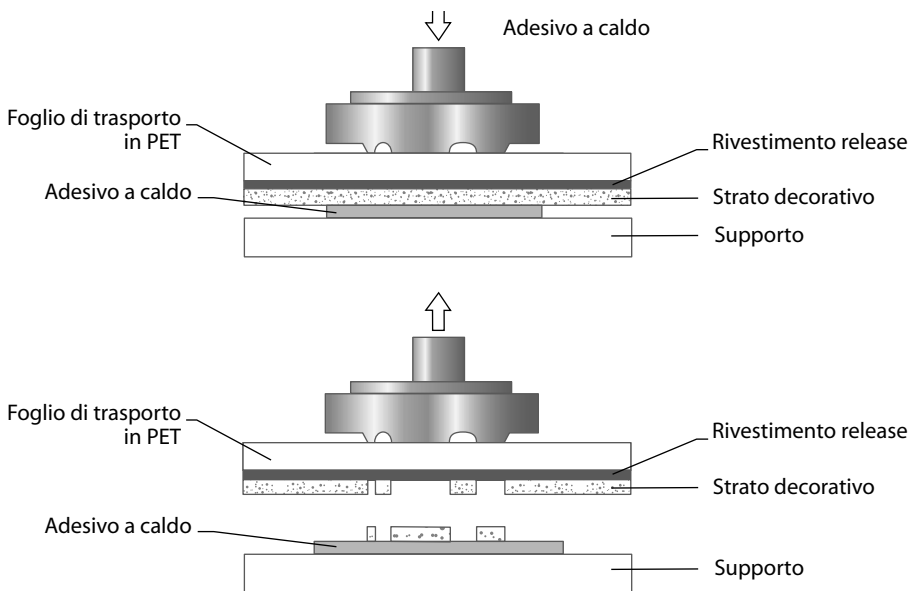


Figura 14.8 Rappresentazione schematica della tecnica di stampa a caldo.

Tabella 14.1 Vantaggi e svantaggi delle principali tecniche di stampa

Attributi	Flessografia	Rotocalco	Litografia	Serigrafia
Area di stampa	Superficie in rilievo	Superficie incavata	Superficie piana idrofobica	Stencil su rete sottile
Tipo di stampa	Diretta	Diretta	Indiretta	Diretta
Velocità	Alta	Molto alta	Alta	Bassa
Risoluzione (dpi)	60-120	150	130-150	85
Aspetto delle immagini	Effetto alone	Bordi seghettati	Bordi lisci	Bordi retati e seghettati
Compatibilità ambientale (inchiostri)	Buona	Bassa	Bassa	Discreta
Applicazioni	Film flessibili, cartone corrugato	Fogli di cartone, film, etichette, sacchi, laminati	Fogli metallici, cartoni, etichette	Vetro, contenitori in metallo, tubetti

ne della pressione e del calore trasferiti dallo stampo attivano l'adesivo, che va ad aderire contro il supporto, portando con sé l'immagine che corrisponde alla parte in rilievo sullo stampo.

Nella *stampa con trasferimento a caldo* l'immagine che si vuole trasferire è già realizzata su un materiale multistrato (in genere in bobina) e viene trasferita sul contenitore mediante un riscaldamento che fonde uno strato plastico e ne consente l'adesione.

Nel caso di bottiglie e flaconi soffiati di materia plastica, è molto diffusa la tecnica del *in-mold labeling*: in questo caso un'etichetta pre-stampata, di idoneo materiale, è inserita nello stampo in modo tale che quando il parison viene soffiato e assume la forma definitiva della bottiglia o del flacone, contemporaneamente, avviene l'adesione nel punto esatto e nella forma voluta della parte stampata.

Ciascun metodo di stampa presenta vantaggi e svantaggi, alcuni dei quali, riferiti ai principali metodi di stampa, sono schematicamente riportati in tabella 14.1.

14.2.4 Inchiostri

Gli inchiostri da stampa sono sistemi complessi che possono essere anche molto diversi in funzione della tecnica di stampa da utilizzare. In linea generale, sono costituiti da pigmenti, veicoli, solventi e additivi.

I *veicoli*, detti anche vernici o leganti, sono disciolti in solventi e giocano un ruolo fondamentale nel legare le particelle di pigmenti e nel permetterne l'adesione al substrato.

I *solventi* più utilizzati sono *a base acquosa* o *a base di sostanze organiche*. I primi sono di uso meno comune, benché presentino minori rischi di alterazioni e di contaminazioni dei prodotti alimentari confezionati; i secondi sono più efficaci, ma possono dare luogo, in circostanze sfavorevoli, a fenomeni di contaminazione sensoriale dei prodotti confezionati.

Per ridurre i tempi di essiccamento degli inchiostri, i solventi a base acquosa sono spesso addizionati di piccole quantità di solventi organici, la cui presenza, tuttavia, non influenza in modo significativo la quantità di composti organici volatili che può essere rilasciata nell'atmosfera dagli impianti. I solventi a base acquosa rimangono pertanto tra le soluzioni a minore impatto ambientale.

I solventi organici utilizzati per dissolvere gli inchiostri devono essere opportunamente allontanati dal substrato per evaporazione, assorbimento o attraverso idonee reazioni chimiche. Sebbene, nella maggior parte dei casi, si proceda mediante evaporazione, l'assorbimento potrebbe contribuire a un'efficace eliminazione del solvente su substrati porosi come quelli celluloseici. Allo stesso modo, reazioni chimiche come l'ossidazione o la polimerizzazione indotte da radiazioni UV o dal calore possono concorrere all'essiccamento e/o alla solidificazione dei veicoli.

Nel settore del packaging alimentare sono largamente usati gli inchiostri UV. Si tratta di formulati costituiti in genere da quattro componenti: monomeri, oligomeri, pigmenti e fotoiniziatori. Questi ultimi sono essenziali per l'essiccamento degli inchiostri e vengono attivati mediante esposizione a luce UV, che ne determina la decomposizione in radicali reattivi, dando origine a una polimerizzazione a catena delle molecole insature presenti nel legante. In frazioni di secondi si formano tra le molecole legami tridimensionali che convertono il legante liquido in un film solido. L'assenza di solventi e l'essiccazione istantanea di tali inchiostri consentono un'elevata qualità di stampa e una notevole economia applicativa; questi inchiostri sono adatti alle principali tipologie di stampa (flessografica, rotocalco, offset).

La superficie stampata, di fatto, non può entrare a contatto diretto con gli alimenti, ma sono possibili – in seguito all'impilamento dei contenitori o all'avvolgimento dei materiali flessibili in bobine – occasionali fenomeni di migrazione dal lato stampato verso quello non stampato (che andrà a diretto contatto con l'alimento). Questo fenomeno, detto di controstampo, corrisponde all'impronta lasciata dall'inchiostro non ancora asciutto sul retro del materiale impilato o avvolto in bobina. Fenomeni di controstampo si sono verificati per gli inchiostri UV a causa di una scarsa reticolazione dovuta a insufficiente efficacia del processo di fotoiniziazione. È accaduto di recente per il 2-isopropiltioxantone (ITX), un fotoiniziatore che negli ultimi anni ha sollevato seri problemi di idoneità alimentare. Tuttavia, gli inchiostri UV sono destinati ad assumere un ruolo crescente nella stampa per il packaging alimentare, sia per la loro efficacia sia per la diffusione di nuove tipologie con basso rischio di migrazione.

Attualmente gli inchiostri da stampa non sono regolamentati da alcuna legislazione specifica; tuttavia diventano, di fatto, componenti dei materiali di imballaggio stampato e pertanto devono sottostare ai requisiti della legislazione che regola i Food Contact Materials, in particolare ai Regolamenti CE 2023/2006 e CE 1935/2004.

Nella formulazione degli inchiostri e delle vernici per la stampa dei materiali destinati al contatto con gli alimenti è necessario valutare la loro influenza sul prodotto confezionato in termini di odore, sapore e cessioni estranee. Per rispondere ai requisiti generali del Regolamento CE 1935/2004, gli inchiostri non devono comportare alcuna modifica organolettica o di composizione al prodotto alimentare, né devono rappresentare un pericolo per la salute pubblica. I componenti degli inchiostri possono contribuire alla quantità totale delle sostanze rilasciate dal materiale di imballaggio e potenzialmente in grado di migrare nell'alimento confezionato. Se poi nella formulazione sono presenti sostanze che appartengono alla lista di quelle autorizzate con un limite di migrazione specifica (SML) o soggette ad altre limitazioni, il manufatto finito deve rispettare tali restrizioni di legge.

In aggiunta ai requisiti di idoneità alimentare, nella scelta degli inchiostri sono fattori determinanti anche le proprietà chimico-fisiche. Gli inchiostri, infatti, devono essere formulati in modo tale da essiccare alla velocità della macchina da stampa impiegata, anche quando il supporto è un materiale non assorbente; devono inoltre possedere bassa viscosità ed essere adatti al sistema di inchiostrazione, per produrre stampe nitide e di buona qualità. Come si è già detto, è essenziale che – nella fase di essiccazione – tutto il solvente venga rimosso prima del riavvolgimento in bobina, onde evitare problemi di controstampo o di incollaggio.

14.3 Etichettatura

L'etichettatura è l'operazione con la quale si applica sul corpo di un imballaggio un'etichetta che riporta, stampate in vario modo, tutte le informazioni che si intendono presentare o è obbligatorio esporre. È tipicamente un'operazione di fine linea in quanto – come altre operazioni, quali sovrastampa, codificazione, confezionamento secondario e pallettizzazione – ha luogo a valle delle linee produttive e di confezionamento.

14.3.1 Tipologie di etichette

Alle confezioni dei prodotti alimentari possono essere applicate numerose tipologie di etichette. La scelta dipende essenzialmente, oltre che dagli impianti di etichettatura a disposizione del produttore, dalla modalità di presentazione del prodotto, dal tipo di stampa, dal grado di resistenza all'umidità e da altri fattori che intervengono nelle fasi di distribuzione.

Carta e film plastici, anche multistrato, sono i principali materiali usati come substrato per le etichette, ma anche in questo caso si possono avere combinazioni diverse tra questi materiali in funzione delle modalità di applicazione.

Le etichette sono classificabili in adesive e non adesive. Le prime sono caratterizzate dalla presenza di un sottile strato adesivo applicato sul lato esterno del materiale utilizzato come substrato: la loro applicazione avviene mediante pressione, calore o umidificazione. Le etichette non adesive, invece, vengono applicate alle confezioni attraverso meccanismi diversi: etichettatura con colla a freddo, etichettatura con colla a caldo (*hot melt*), avvolgimento estensibile, termoretrazione, etichettatura per inserimento diretto nello stampo. La figura 14.9 riporta una classificazione, largamente riconosciuta, delle tipologie di etichette.

Le carte rivestite con adesivi sono ampiamente utilizzate per etichettare prodotti come birra, vino o conserve alimentari. In questo caso la carta impiegata come substrato deve avere

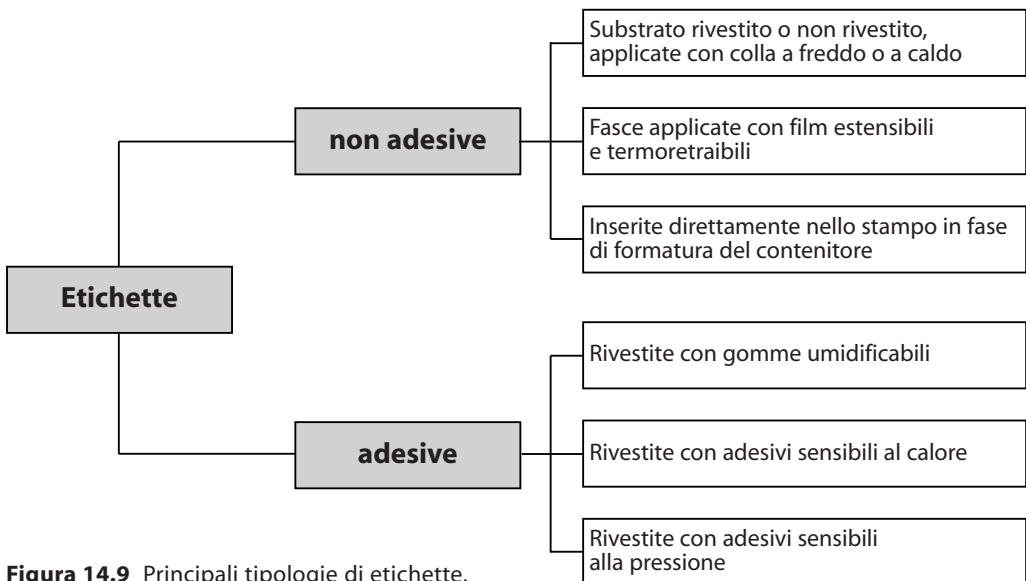


Figura 14.9 Principali tipologie di etichette.

particolari caratteristiche di colorazione (è preferibile che sia molto bianca), levigatezza e brillantezza al fine di permetterne una stampa di alta qualità. Etichette rivestite con sostanze umido-resistenti sono richieste in tutti quei casi in cui sia prevista l'esposizione all'umidità (per esempio, bottiglie sottoposte a trattamenti termici che prevedono l'uso di vapore acqueo e cartoni ondulati per il trasporto delle merci).

Film plastici, monostrato o multistrato, possono essere usati direttamente come etichette già preventivamente stampate o da stampare. Il vantaggio delle etichette in materiale plastico, se dotate di adesivo con prestazioni adeguate, è la resistenza al vapore acqueo e all'acqua. Inoltre, fasce o manicotti estensibili e/o termoretraibili (note come *sleeve*) possono essere impiegati come etichette capaci di rivestire completamente o in parte il corpo di bottiglie o di scatole metalliche. Questa modalità di etichettatura consente, in molti casi, di incrementare la resistenza meccanica dei contenitori, soprattutto se in sovrappressione (per esempio bevande gasate), trattenere i frammenti in caso di rottura, oppure, se opportunamente stampate, contribuire alla protezione dell'alimento nei confronti delle radiazioni UV e visibili. Tali fasce, infine, se applicate su tutta la superficie delle bottiglie, si prestano a garantire l'inviolabilità delle confezioni.

Le etichette possono essere fornite sia in rotoli sia in fogli già tagliati e fustellati. I primi sono efficaci per lunghi trasporti (ingombri e costi minori, maggiori velocità di movimentazione ecc.), mentre i secondi si prestano per applicazioni di grandi dimensioni.

Le etichette a pressione sono costituite da un materiale (generalmente carta) ricoperto, sul lato che andrà a contatto con l'imballaggio, di un adesivo sensibile alla pressione e da un foglio sottile dal quale viene staccata l'etichetta stessa. Generalmente il foglio sottile è rivestito di un coating al silicone che permette il distacco dell'etichetta, mentre gli adesivi sono costituiti da formulazioni a base acrilica o da miscele di resine e gomme. Quando si esercita una pressione adeguata, l'etichetta viene distaccata e aderisce al supporto. L'impiego di tale tipologia di etichette è in continua espansione; presentano tra l'altro il vantaggio di rimanere stabilmente attaccate ai contenitori di bevande carbonatate, nei quali modificazioni del volume per dilatazione possono causare il distacco o lo strappo di etichette non adeguatamente applicate.

Le etichette sensibili al calore possono essere divise in due tipologie: istantanee e ad azione ritardata. Le prime vengono applicate direttamente alla confezione mediante azione combinata di calore e pressione. Le seconde, invece, diventando sensibili all'azione della pressione solo dopo l'applicazione di calore, presentano il vantaggio di non richiedere l'esposizione diretta del prodotto confezionato al calore.

Nei casi in cui sia necessario riportare sul prodotto numerose informazioni, è possibile ricorrere alle etichette a opuscolo, che si presentano come una striscia ripiegata su se stessa e adesa alla confezione.

14.3.2 Operazioni di etichettatura

Le caratteristiche dell'adesivo e le proprietà di superficie della confezione sono di estrema rilevanza per la buona riuscita dell'etichettatura e per la permanenza delle etichette sui contenitori nel corso della loro vita commerciale. Spesso è necessario modificare le proprietà di superficie del materiale su cui andrà apposta l'etichetta mediante metodi opportuni. L'adesivo può essere applicato a umido o allo stato fuso, mediante il diretto posizionamento sulla confezione, oppure può essere preventivamente depositato sul substrato dell'etichetta. Le operazioni possono essere manuali o completamente automatizzate, a seconda della tipologia di etichetta e del volume di produzione.

Tabella 14.2 Tipologie di adesivi utilizzati per le etichette

Tipologia	Impieghi nelle etichette
Adesivi a base di amido	Gli adesivi a base di amido sono generalmente utilizzati per le etichette in carta. Le destrine – costituite da amidi parzialmente depolimerizzati – sono più utilizzate rispetto agli adesivi all'amido, poiché sono più economiche e induriscono più velocemente. Le etichette con adesivi alle destrine sono facilmente rimovibili da supporti come il vetro mediante lavaggio con acqua calda. Per aumentarne le caratteristiche di spalmabilità, le destrine sono spesso miscelate con polivinilacetato.
Adesivi a base di caseine	Utilizzati come collanti a umido nelle etichette per bottiglie di vetro; garantiscono resistenza all'immersione in acqua fredda e facilità di rimozione in bagni alcalini usati nei processi di sanificazione di bottiglie ri-riempibili.
Emulsioni acquose di resine sintetiche	Sono generalmente a base di polivinilacetato, ma comprendono colloidali solubili in acqua come il polivinilalcol o il 2-idrossietiltere. Nelle formulazioni sono utilizzati anche coadiuvanti, solventi, conservanti ecc. Sono impiegate per la produzione di etichette destinate a bottiglie di plastica e di vetro rivestito. Hanno il vantaggio di offrire veloci posizionamenti delle etichette.
Adesivi <i>hot melt</i>	Sono costituiti principalmente da copolimeri dell'etilenvinil acetato (EVA) o da polietileni solidi a basso peso molecolare, capaci di fondere a temperature comprese tra 120 e 200 °C. Favoriscono il posizionamento immediato dell'etichetta previo raffreddamento. Essendo privi di solventi sono compatibili dal punto di vista ambientale. Sono utilizzati per etichette destinate a bottiglie di plastica e di vetro, ma non garantiscono l'adesione su supporti umidi.
Adesivi a base solvente	In seguito alle problematiche ambientali legate alle emissioni di sostanze volatili, le soluzioni a base di resine e gomme a base solvente sono state progressivamente abbandonate. Nuove soluzioni a base di solventi acquosi hanno maggiori possibilità di impiego.

Gli adesivi usati per produrre etichette sono di diversa natura e tipologia: a base di amido, di caseina o di emulsioni resinose sintetiche, *hot melt*, coating saldanti a caldo (tabella 14.2).

L'*etichettatura con colla a freddo* è il sistema più economico e ampiamente utilizzato; è consigliato in particolare per scatole di conserve alimentari e bottiglie per birra e vino. Le principali fasi sono le seguenti:

- spalmatura della colla su una paletta o un cilindro;
- prelievo dell'etichetta da un dispenser, sfruttando l'adesività della colla;
- posizionamento dell'etichetta sulla superficie della confezione;
- controllo della corretta posizione dell'etichetta;
- applicazione di una leggera pressione per favorire l'adesione dell'etichetta;
- allontanamento del prodotto etichettato.

L'*etichettatura* – effettuata a partire da etichette fornite pretagliate all'utilizzatore – può essere realizzata mediante impianti disposti in linea o su rotative, a seconda della forma dell'imballaggio.

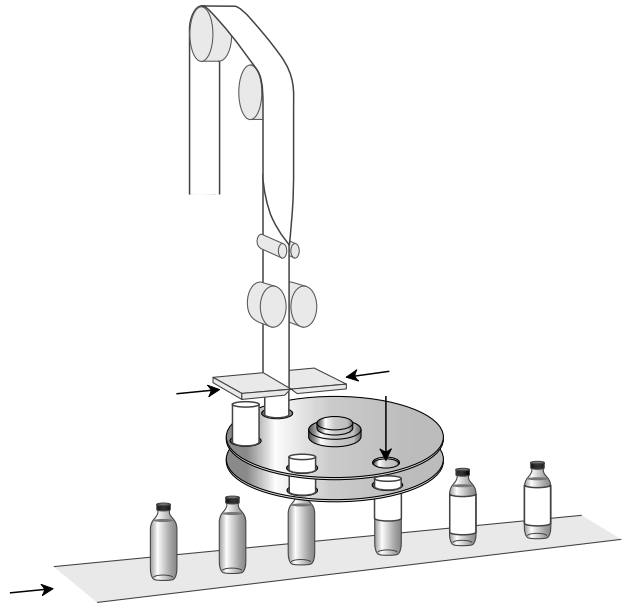


Figura 14.10 Sistema di posizionamento di manicotti (*sleeve*) termoretraibili.

L'*etichettatura con colla a caldo (hot melt)* prevede l'applicazione della colla sull'imballaggio mediante un rullo incollatore oppure a spruzzo, tramite opportuni ugelli. Tale procedimento è utilizzato per le etichette che avvolgono completamente il corpo del contenitore, poiché permette di limitare la zona di spalmatura alla sola area destinata a essere ricoperta dalle due estremità dell'etichetta.

L'operazione di etichettatura che prevede l'uso di *manicotti o fasce termoretraibili (sleeve)* può essere effettuata presso il fornitore dell'imballaggio o presso l'utilizzatore. Il processo viene realizzato infilando il manicotto sull'imballaggio e facendolo retrarre grazie a un flusso di aria calda (figura 14.10). Questo aspetto, non secondario, rende utilizzabile tale sistema solo per i materiali e i prodotti resistenti al calore.

14.3.3 Legislazione in materia di etichettatura dei prodotti alimentari confezionati

Secondo la normativa, per etichettatura si intende: "l'insieme delle menzioni, delle indicazioni, dei marchi di fabbrica o di commercio, delle immagini o dei simboli che si riferiscono al prodotto alimentare e che figurano direttamente sull'imballaggio o su un'etichetta appostavi o sul dispositivo di chiusura o su cartelli, anelli o fascette legati al prodotto medesimo o, in conformità a quanto stabilito dalla legge, sui documenti di accompagnamento del prodotto alimentare". Questa dettagliata e ampia definizione compare nel DLgs 109 del 27.1.1992, che rappresenta il riferimento normativo nazionale in materia di etichettatura, presentazione e pubblicità dei prodotti alimentari. La norma è stata più volte modificata in seguito alla promulgazione di altri provvedimenti, in particolare la Direttiva 2000/13/CE (recepita con il DLgs 181/2003), emanata per rispondere all'esigenza di armonizzare le normative dei diversi Paesi dell'Unione Europea in materia di etichettatura dei prodotti alimentari.

Per il consumatore l'etichettatura ha un'importante funzione di tutela, poiché fornisce informazioni sul prodotto alimentare e consente di scegliere quello maggiormente rispondente alle proprie esigenze. Grazie al processo di armonizzazione in atto nella UE, le norme vigenti nei Paesi membri concernenti l'etichettatura, la presentazione e la pubblicità dei prodotti alimentari tendono a uniformarsi e a esse si rimanda per eventuali approfondimenti.

14.3.4 Norme metrologiche

In linea con la politica di armonizzazione delle legislazioni nazionali e di riduzione degli ostacoli tecnici agli scambi commerciali, sin dagli anni Settanta la CEE ha emanato una serie di direttive di carattere metrologico (riguardanti cioè il contenuto, in massa o in volume, dei prodotti confezionati), che hanno inevitabilmente avuto importanti conseguenze sia sull'operazione di confezionamento sia sugli obblighi di etichettatura. Le principali finalità espresse in questo complesso di norme, gradualmente recepite in tutte le legislazioni nazionali, sono rappresentate da:

- eliminazione di norme regolamentari obbligatorie differenti tra i diversi Paesi membri;
- informazione corretta del consumatore sul contenuto dei prodotti confezionati;
- garanzia al consumatore (tramite l'istituzione di appositi controlli) della veridicità delle indicazioni riportate in etichetta;
- ulteriore tutela del consumatore per alcuni prodotti di largo consumo, mediante la standardizzazione in gamme prefissate.

L'attuazione di questi provvedimenti ha comportato oneri rilevanti per le aziende confezionatrici. In alcuni casi questi oneri sono stati assunti direttamente dai produttori di imballaggi, come è avvenuto per la produzione delle *bottiglie recipiente misura* o *bottiglie CEE*. Tali contenitori di vetro consentono di eseguire le operazioni di riempimento evitando gli onerosi controlli statistici sul contenuto netto, obbligatoriamente riportato in etichetta, spostando di fatto la responsabilità metrologica dall'utilizzatore (industria alimentare) al produttore dell'imballaggio (industria vetraria). Questi particolari contenitori si distinguono per le seguenti iscrizioni realizzate sul piede o sul fondo (figura 14.11):

- capacità nominale espressa in cL o L, seguita dal simbolo dell'unità di misura;
- capacità rasobordo espressa in cL (senza unità di misura) e/o livello di riempimento in mm;
- contrassegno CEE (una epsilon rovesciata)
- marchio di fabbrica della vetreria che prodotto il contenitore.

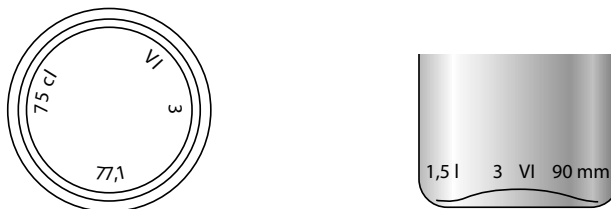


Figura 14.11 Esempi di iscrizioni obbligatorie su recipienti misura in vetro.

Le fabbricazione di questi contenitori – che per la loro costanza metrologica sono più vicini a strumenti di misura che a bottiglie tradizionali – impone alle vetrerie uno sforzo organizzativo consistente, legato alla standardizzazione, al controllo della produzione, nonché alla manutenzione degli stampi.

14.4 Codificazione di prodotti alimentari confezionati

L'entrata in vigore del Regolamento CE 178/2002, che stabilisce i requisiti della legislazione alimentare in termini di sicurezza e rintracciabilità degli alimenti, e del Regolamento CE 1935/2004, che prevede l'obbligo della tracciabilità dei materiali di confezionamento, ha reso sempre più necessaria e indispensabile l'adozione di strumenti utili a identificare in modo univoco merci, servizi e beni in tutto il mondo.

I sistemi attualmente disponibili sono costituiti da una serie di strumenti che facilitano le transazioni tra operatori e il commercio elettronico e forniscono una modalità standardizzata per identificare, tracciare e rintracciare prodotti, servizi e luoghi allo scopo di migliorare la gestione della filiera e di aggiungere valore ai beni e alle attività.

Nelle pagine seguenti sono proposti alcuni elementi di base dei sistemi di codificazione dei prodotti alimentari confezionati, intendendo per codificazione il posizionamento su un imballaggio di un sistema simbolico o elettronico in grado di trasferire un certo numero di informazioni attraverso l'intero canale di produzione e distribuzione del prodotto.

14.4.1 Storia, enti e istituzioni

Lo sviluppo del settore distributivo e la globalizzazione del commercio hanno promosso, negli ultimi decenni, la creazione di un sistema di identificazione dei prodotti che fosse razionale e il più possibile universale.

A partire dal decennio 1960-70 si è assistito a un vero e proprio proliferare di sistemi di codifica introdotti a livello nazionale, locale e, talvolta, anche solamente aziendale. Molti sono ancora attivi in settori particolari e in ambiti limitati; a partire dagli anni Settanta, tuttavia, si è affermato a livello internazionale un sistema che è divenuto il principale strumento sia per l'identificazione dei prodotti alimentari confezionati sia per realizzare gli obiettivi di tracciabilità.

Nel 1974, infatti, produttori e distributori (prevalentemente questi ultimi) di 12 Paesi europei unirono i loro sforzi per garantire un sistema di identificazione unico a livello continentale, analogo a quello basato sui codici UPC (Universal Product Code), già in uso negli Stati Uniti e in Canada e regolato dall'Universal Code Council (UCC). Il risultato fu la creazione in Europa del sistema EAN (European Article Numbering), gestito dal 1977 dall'omonima associazione non-profit, con sede a Bruxelles.

I sistemi e i principi propugnati da EAN nel 1977 furono ben presto accolti anche da Paesi extraeuropei e nel 1992 l'organismo si trasformò in EAN International. Proseguì anche l'armonizzazione con i sistemi UCC, completata solo nel 2005. Oggi il sistema di codificazione EAN International, ampliato e armonizzato con UCC e conosciuto come GS1 (Global Standard 1), è il più diffuso e rappresentativo. Il GS1 è utilizzato per lo sviluppo di strumenti tecnici a supporto del commercio mondiale in 150 Paesi e da oltre 1300000 imprese associate (il 90% dell'economia mondiale) per più di 6 miliardi di transazioni al giorno. Il sistema comprende oggi non solo i codici a barre, ma anche le tecniche di identificazione a radiofrequenza (RFID).

Lo standard GS1 è gestito in Italia da Indicod-Ecr, un'associazione senza scopo di lucro che raggruppa aziende industriali e distributive. A essa fanno capo più di trentamila imprese, che sviluppano complessivamente un giro d'affari stimato in oltre 100 miliardi di euro. Il sistema Efficient Consumer Response (ECR) si propone lo studio, la diffusione e l'applicazione di tecniche, strumenti e modalità di interfacciamento strategico e operativo tra industria e distribuzione e tra questi soggetti e il consumatore finale. ECR Europe, creato nel 1994, è il punto di riferimento di 21 organizzazioni nazionali attive in Europa.

14.4.2 Sistemi di codificazione

Attualmente il GS1 è il sistema per la codifica dei prodotti più diffuso nel settore del largo consumo a livello mondiale. Il sistema consente alle imprese di identificare unità commerciali, unità logistiche, servizi, luoghi e funzioni in maniera univoca in tutto il mondo, utilizzando numeri di identificazione, sotto forma di simboli a barre.

Sono state individuate serie numeriche per ciascun Paese (prefissi), delle quali GS1 disciplina l'assegnazione. Ogni Paese a sua volta, attraverso le organizzazioni nazionali di codifica (in Italia Indicod-Ecr), è responsabile dell'assegnazione dei codici e del rispetto delle regole a livello nazionale.

Il sistema GS1 può essere definito "biunivoco", in quanto ogni unità commerciale (unità consumatore, unità imballo o unità logistica) viene identificata da un solo codice e a ogni codice corrisponde una sola unità commerciale in tutti i Paesi del circuito GS1. Il codice a barre consente ai lettori ottici, collocati alle casse dei punti vendita come pure nelle piattaforme logistiche, di registrare automaticamente i prodotti in uscita (marca, tipo, prezzo), scaricandoli contemporaneamente dalla contabilità di magazzino e fornendo il conto dettagliato della spesa al singolo acquirente.

Il principio della codifica è quello di contrassegnare i prodotti con un codice numerico rappresentato da un simbolo che possa essere riconosciuto da un lettore ottico e decodificato in un codice di referenza inequivocabile, utilizzato come chiave per reperire tutte le informazioni relative al prodotto e utili per ogni possibile operazione logistica e commerciale. Questa codifica è intesa a fornire unicamente un'identificazione, e non una classificazione, dei prodotti.

Del sistema GS1 saranno descritte le principali applicazioni e le relative simbologie utilizzate, cioè le diverse forme di rappresentazione con simboli a barre dei numeri e dei codici di identificazione definiti. In particolare, saranno qui esaminate le seguenti applicazioni:

- *unità consumatore* (UC), l'unità più elementare sotto la quale il prodotto è proposto al consumatore per l'acquisto;
- *unità imballo* (UI), qualunque raggruppamento di UC impiegato per la spedizione dal produttore al distributore e adeguato al trasporto e all'immagazzinaggio;
- *unità logistica* (UL), l'unità dal contenuto omogeneo o misto creata per il trasporto e/o l'immagazzinamento delle merci lungo la filiera, di crescente importanza in relazione alle esigenze di tracciabilità e rintracciabilità dei prodotti.

In realtà il sistema GS1 prevede altre forme di codificazione per le pubblicazioni (che recepiscono le norme di codificazione di istituti preesistenti, come ISBN, ISSN e ISMN) e per altre applicazioni (come la codifica di entità fisiche, legali e funzionali). Dal momento che la materia trattata è in continua evoluzione, per approfondimenti e aggiornamenti si rimanda alla documentazione messa a disposizione da Indicod-Ecr.

Tabella 14.3 Strutture GTIN per unità consumatore (UC)

Strutture numeriche	Global Trade Item Number (GTIN)													
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	T ₇	T ₈	T ₉	T ₁₀	T ₁₁	T ₁₂	T ₁₃	T ₁₄
GTIN-14	N ₁	N ₂	N ₃	N ₄	N ₅	N ₆	N ₇	N ₈	N ₉	N ₁₀	N ₁₁	N ₁₂	N ₁₃	N ₁₄
GTIN-13	0	N ₁	N ₂	N ₃	N ₄	N ₅	N ₆	N ₇	N ₈	N ₉	N ₁₀	N ₁₁	N ₁₂	N ₁₃
GTIN-12	0	0	N ₁	N ₂	N ₃	N ₄	N ₅	N ₆	N ₇	N ₈	N ₉	N ₁₀	N ₁₁	N ₁₂
GTIN-8	0	0	0	0	0	0	N ₁	N ₂	N ₃	N ₄	N ₅	N ₆	N ₇	N ₈

14.4.2.1 Codici per le unità consumatore (UC)

L'applicazione del codice compete a chi immette sul mercato un prodotto col proprio nome o marchio e ne stabilisce quindi confezione ed etichettatura, ossia a un produttore, un importatore, un distributore, un grossista o un esercente, se fabbrica o fa fabbricare (in Italia o all'estero) il prodotto e lo commercializza con un marchio che gli appartiene; pertanto, in caso di produzione in conto terzi, il codice da usare è quello del proprietario del marchio.

In ambito GS1 le UC sono riconosciute come unità commerciali o *trade unit*; il codice loro assegnato, detto GTIN (Global Trade Item Number), ne garantisce l'identificazione univoca attraverso una delle quattro strutture numeriche riportate nella tabella 14.3.

Il GTIN è composto dal *prefisso aziendale* GS1, assegnato dalle organizzazioni nazionali di codifica all'azienda associata, dal *codice identificativo dell'unità commerciale*, assegnato dal proprietario del marchio, e da una *cifra di controllo*. Può avere 8, 12, 13 o 14 cifre, ma anche i primi tre formati possono essere "normalizzati" a 14 cifre. I codici GTIN assegnati alle UC dipendono dalla tipologia di queste ultime e si distinguono in base al peso (fisso o variabile) o alle dimensioni (normali o ridotte). Di seguito verranno descritte le composizioni dei codici GTIN assegnati alle principali UC, schematicamente rappresentate in tabella 14.4.

UC a peso fisso (prodotti di dimensioni normali)

Il codice a barre GTIN-13, formato da 13 cifre, consente l'identificazione dei prodotti a peso fisso destinati al consumatore ed è oggettivamente il codice più comune sui prodotti alimentari confezionati; permette di identificare nazione, società proprietaria del marchio e prodotto. I codici a barre creati secondo la struttura GTIN-13 sono anche chiamati codici EAN-13.

La struttura del codice GTIN-13 (tabella 14.4a) consta delle seguenti specifiche.

- *Prefisso GS1 nazionale*. È attribuito da GS1 alle organizzazioni nazionali di codifica. I prefissi per l'Italia, di pertinenza di Indicod-Ecr, vanno da 80 a 83.
- *Codice proprietario del marchio*. È assegnato da Indicod-Ecr ai suoi associati. Accompagnato dal prefisso, identifica il proprietario del marchio senza possibilità di equivoci nel contesto internazionale. Dal 1 gennaio 2002 è costituito da 7 cifre, mentre prima di tale data era di sole 5 (le aziende associate prima dell'1 gennaio 2002 mantengono il precedente prefisso EAN aziendale a 5 cifre, assegnato loro al momento dell'iscrizione).
- *Prefisso GS1 aziendale*. È costituito dal prefisso GS1 nazionale unito al codice proprietario del marchio, per complessive 9 cifre.
- *Codice prodotto*. Ogni azienda che utilizza il GTIN-13 dispone di 3 cifre, corrispondenti a un blocco di 1000 numeri, che può utilizzare per identificare i suoi prodotti. Il proprietario del marchio è responsabile dell'identificazione univoca di tutte le referenze destina-

Tabella 14.4 Strutture dei codici GTIN assegnati alle principali unità consumatore

Rif.	Applicazione	Sistema di codifica	Struttura del codice
a	UC a peso fisso (dimensioni normali)	GTIN-13	Prefisso Nazionale GS1 } Codice Proprietario del Marchio } Codice prodotto } Cifra di controllo } N ₁ N ₂ N ₃ N ₄ N ₅ N ₆ N ₇ N ₈ N ₉ N ₁₀ N ₁₁ N ₁₂ N ₁₃
b	UC a peso fisso (piccole dimensioni)	GTIN-8	Prefisso Nazionale GS1 } Codice prodotto } Cifra di controllo } N ₁ N ₂ N ₃ N ₄ N ₅ N ₆ N ₇ N ₈
c	UC a peso variabile	Codice assimilabile al GTIN-13	Prefisso GS1 } Codice Prodotto } Prezzo } Cifra di controllo } N ₁ N ₂ N ₃ N ₄ N ₅ N ₆ N ₇ N ₈ N ₉ N ₁₀ N ₁₁ N ₁₂ N ₁₃
d	UC a peso fisso (codice interno)	Codice assimilabile al GTIN-8	Prefisso } Codice a uso interno } Cifra di controllo } N ₁ N ₂ N ₃ N ₄ N ₅ N ₆ N ₇ N ₈
e	UC a peso variabile (codice interno)	Codice assimilabile al GTIN-13	Prefisso } Codice Prodotto } Prezzo } Cifra di controllo } N ₁ N ₂ N ₃ N ₄ N ₅ N ₆ N ₇ N ₈ N ₉ N ₁₀ N ₁₁ N ₁₂ N ₁₃

te alla vendita, osservando un criterio di numerazione unicamente progressiva. I parametri che determinano la specificità di ogni prodotto e il conseguente cambiamento del codice sono tre, relativi a variazioni di: quantità, ricetta/composizione e confezione. (Qualora il numero di prodotti fosse realmente superiore a 1000, Indicod-Ecr può, su richiesta motivata, assegnare un codice proprietario del marchio di sole 5 cifre, portando il codice prodotto a 5 cifre, corrispondenti a 100000 prodotti codificabili. Nelle considerazioni e negli esempi che seguono si farà comunque riferimento alla tipologia standard).

- *Cifra di controllo*. Calcolata in base alle altre cifre del codice, ha la funzione di garantire che questo sia letto correttamente dallo scanner e quindi di verificare che lo stesso sia stato stampato correttamente. Il valore della cifra di controllo è calcolato con un semplice algoritmo, che (considerando la numerazione da destra a sinistra) prevede i seguenti passi:
 1. sommare le cifre in posizione pari (dal 2° al 12°);
 2. moltiplicare per tre la somma ottenuta;
 3. sommare le cifre in posizione dispari (dal 3° al 13°, escludendo ovviamente la prima che deve essere determinata);
 4. sommare i due ultimi risultati;
 5. individuare il più piccolo complemento a un multiplo di 10, del risultato della somma (4).

In altre parole, la cifra di controllo è il minimo complemento a un multiplo di 10 della somma dei numeri in posizione dispari più il triplo della somma dei numeri in posizione pari. Lo stesso algoritmo consente di calcolare il carattere di controllo in tutti i codici GTIN (a 8, 12, 13 e 14 cifre), sempre procedendo con la numerazione da destra a sinistra.

UC a peso fisso (prodotti di dimensioni ridotte)

Per i prodotti a peso fisso la cui confezione o etichetta non possano accogliere il normale codice GTIN-13 per problemi di spazio, è previsto l'impiego del codice a barre GTIN-8 (tabella 14.4b). È importante ricordare che il codice prodotto viene assegnato direttamente da Indicod-Ecr alle aziende che ne fanno richiesta: Indicod-Ecr assegna le prime sette cifre del codice all'azienda, che completa poi il codice calcolando la cifra di controllo.

UC a peso variabile

Anche questa UC è identificata da un codice a 13 cifre. Sono considerati UC a peso variabile tutti quei prodotti per i quali la confezione non ha peso predeterminato e costante e il cui prezzo di vendita unitario varia quindi in funzione del peso, come avviene per numerosi prodotti "freschi", quali latticini, salumi, pane, carne e ortofrutta. Le soluzioni di codifica adottate hanno carattere nazionale; pertanto i produttori-esportatori sono tenuti a osservare le normative vigenti nei diversi Paesi di destinazione. La struttura del codice utilizzato in Italia per tali prodotti (tabella 14.4c) consente di individuare i seguenti elementi.

- *Prefisso GSI*. Il prefisso GS1 per prodotti a peso variabile, preconfezionati, venduti in Italia è 2 e di solito è riportato automaticamente dalle bilance etichettatrici.
- *Codice prodotto*. Si tratta di 6 cifre assegnate da Indicod-Ecr secondo regole definite: sono disponibili 800000 codici (da 200000 a 999999).
- *Prezzo*. È il prezzo di vendita della singola UC espresso in euro (3 interi e 2 decimali); deve essere sempre stampato anche in chiaro.

Per l'identificazione di UC a peso variabile generate all'interno di punti vendita si utilizzano codici GTIN-13, nei quali il codice prodotto è assegnato dal punto vendita e varia da

000000 a 199999, mentre il prefisso è sempre 2. Si tratta di codici che esauriscono la loro vita all'interno del punto vendita in cui sono creati.

Codici interni per UC a peso fisso e variabile

Per la codifica di prodotti non marcati all'origine, le organizzazioni di vendita dispongono di una versione breve di codice interno, assimilabile al GTIN-8, destinato a prodotti a peso fisso, avente prefisso 2 seguito da 6 cifre assegnate dal distributore. Per l'identificazione di unità di consumo a peso variabile generati all'interno di punti vendita (PV) si utilizzano codici GTIN-13. Il codice prodotto varia da 000000 a 199999, ha sempre prefisso 2 ed è assegnato dallo stesso PV. Si tratta di codici che esauriscono la loro vita all'interno del PV dove vengono creati.

Non si verificano sovrapposizioni tra le numerazioni delle varie organizzazioni distributive, poiché ognuna mette in vendita i prodotti così codificati solo all'interno dei propri punti vendita. Con i codici interni a peso variabile devono essere ricodificati dai dettaglianti i prodotti soggetti a calo peso (salumi, formaggi, ecc.), già forniti loro dai produttori. Questa pratica è necessaria, in quanto in conseguenza del calo peso anche il prezzo del prodotto contenuto nel codice cambia.

14.4.2.2 Codice UPC

Numerosi prodotti venduti al dettaglio in Stati Uniti e Canada sono codificati con sistemi UPC, che utilizzano codici fino a 12 cifre. Prevedendo campi di tale lunghezza massima, i sistemi informativi di molte aziende nordamericane non sono quindi ancora in grado di gestire il GTIN-13, sebbene la tecnica di simbolizzazione dei due sistemi sia compatibile dal 1 gennaio 2005.

La struttura standard dei codici UPC/UCC in ambito GS1 è il codice GTIN-12, riportato in tabella 14.5. Nei codici UPC il prefisso è assegnato dal UCC e assume significati diversi a seconda della tipologia merceologica del prodotto (tabella 14.6).

Anche in ambito UCC esiste una versione breve del codice GTIN-12, da utilizzare quando vi sono problemi di spazio su prodotti di dimensioni, che ha 8 cifre ma è concepito diversamente dal GTIN-8 già descritto.

Tabella 14.5 Strutture dei codici UPC

Rif.	Sistema di codifica	Struttura del codice		
		A	B	
a	UPC-A (GTIN-12)	Prefisso	N_1	N_1
		Codice proprietario del marchio	$N_2N_3N_4N_5N_6$	$N_2N_3N_4N_5N_6N_7N_8$
		Codice prodotto	$N_7N_8N_9N_{10}N_{11}$	$N_9N_{10}N_{11}$
		Cifra di controllo	N_{12}	N_{12}
b	UPC-E (GTIN-12)	Prefisso	2	
		Codice di confezionamento	N_2	
		Codice prodotto	$N_3N_4N_5N_6$	
		Cifra di controllo prezzo	N_7N_{12}	
		Prezzo	$N_8N_9N_{10}N_{11}$	
	Cifra di controllo	N_{12}		

Tabella 14.6 Prefissi assegnati per i codici UPC/UCC (GTIN-12) in ambito GS1

Prefisso	Significato
0,1,6,7,8,9	Tutte le merci salvo le seguenti
2	Peso variabile
3	Farmaceutici e parafarmaceutici
4	Codifica interna non food
5	Coupons
10-13	Riservati per uso futuro

14.4.2.3 Codici per le unità imballo (UI)

Con il termine unità imballo si intende (secondo GS1) qualunque raggruppamento di molteplici UC (a peso fisso o peso variabile) impiegato specificamente per la spedizione dal produttore al distributore e adeguato al trasporto, all'immagazzinamento eccetera.

Non sono unità imballo le unità che possono essere offerte tal quali per la vendita al consumatore (per esempio, una scatola da sei bottiglie di vino o un multipack di tre barattoli di conserve), che sono soggetti alle specifiche previste per la codifica delle UC. Sono invece da considerarsi come UI le scatole di cartone ondulato, gli espositori, i pallets espositori e, in generale, le forme di cosiddetto imballaggio secondario. La costruzione del codice completo è schematicamente riportata in tabella 14.7.

UI omogenea a quantità fissa

Sulle UI a peso fisso si possono utilizzare due codifiche, GTIN-13 e GTIN-14, e tre modalità/simbologie di stampa diverse (EAN/UCC-13, ITF-14, GS1-128, descritte più avanti).

Nel primo caso è possibile adottare una numerazione GTIN-13 tra quelle messe a disposizione di ciascun produttore, ma diversa da quella del prodotto contenuto nell'imballo.

Il codice in modalità GTIN-13 (tabella 14.7a) è composto dalle seguenti informazioni.

- *Cifra di riempimento*. È sempre uguale a 0 ed è usata quando il codice è stampato in modalità ITF. La simbologia ITF-14, infatti, richiede l'uso di 14 cifre ed è particolarmente adatta a simboli di grandi dimensioni e a stampe su cartone ondulato.
- *Prefisso GS1*. È attribuito da GS1 alle organizzazioni nazionali di codifica.
- *Codice proprietario del marchio*. È assegnato da Indicod-Ecr ai suoi associati; accompagnato dal prefisso, identifica il proprietario del marchio (indipendentemente dal Paese in cui è localizzato o dallo stabilimento di produzione).
- *Codice imballo*. Ha numerazione da 000 a 999 e deve essere diverso dal codice prodotto.
- *Cifra di controllo*. È calcolata secondo i criteri già esposti.

La modalità GTIN-14, conosciuta in passato come DUN-14 (simbologia ITF-14), è applicabile solamente in caso di contenuto omogeneo, ovvero quando le unità contenute nell'imballo hanno lo stesso codice.

Se a peso fisso, si mantiene come codice imballo il medesimo codice GTIN-13 apposto sulle UC contenute nell'imballo (senza cifra di controllo), antepoendo una cifra detta indicatore (variabile da 1 a 8, da notificare) e calcolando una nuova cifra di controllo finale (tabella 14.7b).

Tabella 14.7 Struttura dei codici per le unità imballo (UI)

Rif.	Applicazione	Sistema di codifica	Struttura del codice
a	UI a peso fisso	GTIN-13	Cifra di riempimento 0 Prefisso GS1 N_2N_3 Codice proprietario del marchio $N_4N_5N_6N_7N_8N_9$ Codice imballo $N_{10}N_{11}N_{12}N_{13}$ Cifra di controllo N_{14}
b	UI a contenuto omogeneo	GTIN-14	Indicatore 1-8 GTIN della UC $0N_3N_4N_5N_6N_7N_8N_9N_{10}N_{11}N_{12}N_{13}$ [GTIN-12] Cifra di controllo N_{14}
c	UI a peso variabile	GTIN-14	Indicatore 1-8 GTIN della UC $N_2N_3N_4N_5N_6N_7N_8N_9N_{10}N_{11}N_{12}N_{13}$ [GTIN-13] Cifra di controllo N_{14}
			Indicatore 9 Prefisso GS1 N_2N_3 Codice proprietario del marchio $N_4N_5N_6N_7N_8N_9N_{10}$ Codice imballo $N_{11}N_{12}N_{13}$ Cifra di controllo N_{14}

UI a peso variabile

Nel caso di merci per le quali non viene assicurata costanza di peso, dimensione eccetera (per esempio, formaggi interi e tagli di carne), si adotta una numerazione GTIN-14 con indicatore 9 (tabella 14.7c). L'informazione "quantità del prodotto" (espressa in chilogrammi, metri eccetera) contenuta nell'unità imballo dovrà essere codificata mediante simbologia GS1-128 (vedi oltre).

14.4.2.4 Codici per le unità logistiche (UL)

Il successo del sistema EAN/UCC-GS1 per l'identificazione dei prodotti ha indotto l'utilizzo di codici a barre per codificare informazioni supplementari da veicolare sulle UI, ma principalmente sulle UL nelle cosiddette "etichette logistiche". Lo standard adottato a tale fine è detto GS1 Application Identifier Standard. Le componenti fondamentali di questo standard sono:

- gli *application identifiers* (AI), codici/prefissi che identificano il tipo e il formato del campo dati che li segue (tabella 14.8);
- una simbologia diversa da quella comune ai codici GTIN, nota come "Codice 128", concessa in licenza a GS1 e UCC, che consente la rappresentazione di dati alfanumerici di lunghezza variabile, concatenando numerose informazioni in un unico simbolo; non può essere letto a livello di punto vendita.

Con gli identificatori di dati si possono rappresentare:

- numeri di identificazione di prodotti, UL e beni a rendere;
- date e informazioni di tracciabilità dei singoli prodotti e/o UL, utili per le procedure di richiamo;
- misure e quantità di prodotti variabili e misure logistiche, utili per operazioni di "space management" e trasporto;
- numerose altre informazioni.

Il contenuto dei dati che segue gli AI può avere lunghezza fissa o variabile, fino a un massimo di 30 caratteri alfabetici e/o numerici. Le diverse informazioni si possono concatenare in un solo codice a barre, anche se esistono combinazioni non valide e combinazioni obbligatorie e il numero massimo di caratteri significativi concatenati è 48. Gli identificatori a oggi definiti sono 112. Per approfondimenti in merito agli identificatori, si consiglia di consultare la documentazione fornita da Indicod-Ecr.

Tabella 14.8 Porzione di elenco relativo agli *application identifiers*

AI	Titolo	Contenuto	Formato
00	GS1 SSCC	Serial Shipping Container Code	n2+n18
01	GTIN	Identificazione di unità commerciale a quantità fissa o variabile	n2+n14
02	Content	GTIN dell'unità commerciale a quantità fissa o variabile all'interno di un'unità logistica	n2+n14
....

Tabella 14.9 Struttura dei codici relativa all'AI per la codifica sequenziale dei colli (SSCC)

AI	Struttura del codice	
SSCC	EAN	
	AI	00
	Cifra di estensione	N ₁
	Prefisso aziendale GS1	N ₂ N ₃ N ₄ N ₅ N ₆ N ₇ N ₈ N ₉ N ₁₀ N ₁₁ N ₁₂ N ₁₃
	Codice sequenziale	N ₁₄ N ₁₅ N ₁₆ N ₁₇
	Cifra di controllo	N ₁₈
	UCC	
	AI	00
	Cifra di estensione	N ₁
	Prefisso aziendale GS1	0N ₃ N ₄ N ₅ N ₆ N ₇ N ₈ N ₉ N ₁₀ N ₁₁ N ₁₂ N ₁₃
Codice sequenziale	N ₁₄ N ₁₅ N ₁₆ N ₁₇	
Cifra di controllo	N ₁₈	

Codice SSCC

Il primo AI (00), designato con la sigla SSCC (Serial Shipping Container Code), è il più comune ed è utilizzato per la codifica sequenziale dei colli. È destinato a contrassegnare univocamente e individualmente le UL, ovvero unità dal contenuto omogeneo o misto create per il trasporto e/o l'immagazzinamento delle merci lungo la filiera, in pratica, nella maggior parte dei casi, pallet. Il codice SSCC deve essere assegnato dall'azienda che fisicamente assembla l'unità logistica e può essere nuovamente utilizzato solo 12 mesi dopo lo smantellamento della UL alla quale era stato attribuito. Nella struttura generale di tale codice (tabella 14.9) è possibile distinguere i seguenti componenti.

- *Cifra di estensione.* Compresa tra 0 e 9, è utilizzata per aumentare la capacità dell'SSCC; è a discrezione dell'azienda che lo attribuisce.
- *Prefisso GS1 aziendale (EAN).* Se il codice è un UCC-12, le cifre devono essere precedute da uno zero iniziale. Il prefisso GS1 aziendale rende il numero univoco a livello mondiale, ma non identifica l'origine dell'unità.
- *Codice sequenziale della UL.* È assegnato a una determinata unità. Il criterio di numerazione è a discrezione dell'azienda che lo applica, ma il numero può essere riutilizzato solo 12 mesi dopo lo smantellamento della relativa UL.
- *Cifra di controllo.* È calcolata sulle precedenti 17 cifre presenti nel codice; ha la funzione di garantire che il codice sia letto dallo scanner e di verificare che lo stesso sia stato stampato correttamente.

Etichette logistiche

Ogni singola unità logistica può essere identificata univocamente in tutto il mondo assegnandole il codice SSCC, che consente di tracciare il movimento fisico di ogni singola UL e il flusso delle informazioni a essa associato.

Oltre al codice SSCC, possono essere attribuite alla UL altre informazioni opzionali, sfruttando gli identificatori di dati validi a livello internazionale. Per la rappresentazione di tutte le informazioni inerenti una UL, le organizzazioni nazionali di codifica e i rappresentanti di aziende industriali, commerciali e di trasporto, hanno elaborato un'etichetta stan-



Figura 14.12 Esempio di etichetta logistica. (Per gentile concessione di Sirap-Gema SpA)

dard, nota come etichetta logistica. Essa riporta le informazioni sia in chiaro, cioè in formato leggibile (caratteri, numeri, elementi grafici), sia sotto forma di codice a barre (nel formato GS1-128) ed è divisa in tre sezioni principali (figura 14.12).

- La parte superiore contiene informazioni in formato libero, quali nome e indirizzo del mittente e del destinatario e logo del produttore. L'altezza minima dei caratteri, in questa sezione, è di 3 mm.
- La parte centrale contiene le informazioni, in chiaro, relative alla UL (obbligatoriamente il SSCC). Gli identificatori dei dati devono essere riportati in lingua inglese. È possibile aggiungere una seconda lingua, a discrezione di chi applica l'etichetta. L'altezza minima di questi caratteri è 7 mm.
- La parte inferiore contiene i simboli a barre e l'interpretazione in chiaro a essi associata, ovvero gli identificatori di dati (tra parentesi tonda) e il campo dati che li segue. L'altezza minima di questi caratteri è 3 mm.

14.4.3 Simboli per la rappresentazione grafica dei codici

I codici numerici descritti nelle pagine precedenti sono sempre rappresentati mediante simbologie da una successione di barre verticali a diverso contrasto. Per “simbologie” si intendono i metodi per rappresentare le informazioni in un modo leggibile automaticamente da dispositivi dedicati. La maggior parte di queste simbologie consiste di una serie di barre parallele, variabili in larghezza e a diverso contrasto (di norma, nero e bianco), così da apparire come alternanze di barre e spazi (figura 14.13). A oggi si contano oltre 200 simbologie per i codici a barre, ma solo alcune sono riconosciute e utilizzate a livello mondiale.



Figura 14.13 Alcune tipologie di codici a barre.

Il sistema GS1 utilizza tre diverse simbologie.

- La simbologia EAN/UPC (che costituisce la base dei simboli UPC-A, UPC-E, EAN-13, EAN-8) viene utilizzata per tutti gli articoli letti dagli scanner nei punti vendita al dettaglio e per le unità imballo.
- La simbologia ITF-14 (Interleaved Two of Five) è utilizzata per l'identificazione delle unità imballo, mai lette dagli scanner dei punti vendita al dettaglio. È la simbologia più adatta alla stampa diretta su cartone ondulato.
- La simbologia GS1-128 è la più complessa e versatile. Viene usata per la codifica delle informazioni supplementari sulle UL, utilizzando gli identificatori (AI). Al contrario delle precedenti consente di codificare anche caratteri alfabetici, non solo numerici. Per una descrizione accurata delle tre simbologie si rinvia nuovamente alla letteratura tecnica resa disponibile da Indicod-Ecr.

14.4.3.1 Codici bidimensionali (2D)

Dagli anni Novanta si sono anche sviluppate simbologie a due dimensioni: ancora poco utilizzati in campo alimentare, stanno diventando sempre più importanti per la maggiore capacità di informazione. I codici bidimensionali si dividono in due principali famiglie: a fasce impilate e a matrice (figura 14.14).

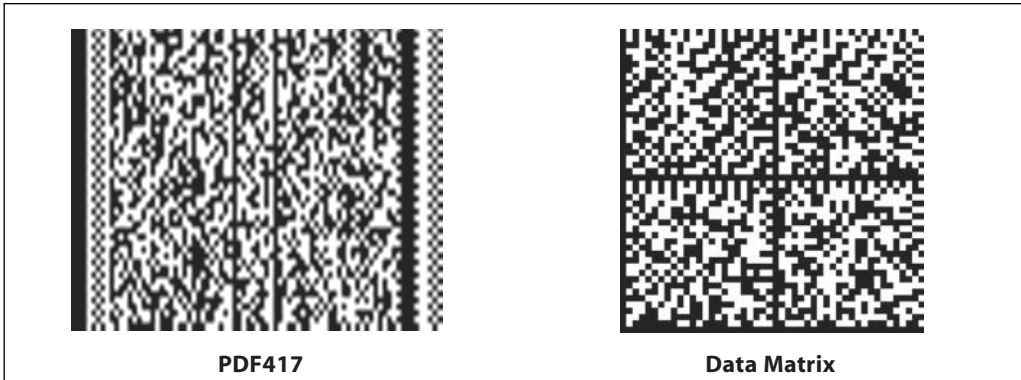


Figura 14.14 Esempi di codici bidimensionali.

I *codici a fasce impilate* possono essere descritti come la sovrapposizione verticale di codici a barre; per la loro lettura possono essere impiegati scanner di tipo tradizionale, ma non penne ottiche.

Appartengono a questa categoria gli standard PDF417, Codablock, 16K, 49 e Supercode. Lo standard PDF417, ampiamente usato nelle applicazioni bancarie e postali EDI (Electronic Data Interchange), richiede una stampa ad alta risoluzione e un elevato contrasto tra bianchi e neri. Ha una capacità di dati fino a 2500 caratteri e offre la possibilità di codificare anche dati binari oltre ai caratteri alfanumerici, permettendo in tal modo di codificare anche immagini.

I *codici a matrice* sono costituiti tutti da una scacchiera regolare. Rientrano in questa famiglia gli standard Data Matrix, Maxicode, Vericode, Code 1 e Micro PDF417. Possono essere letti solo tramite scanner CCD, che acquisiscono l'intera immagine. Lo standard Maxicode è stato messo a punto dal corriere internazionale UPS; le sue dimensioni e la sua capacità informativa sono fisse. Il codice Data Matrix è una matrice capace di contenere un massimo di 3116 cifre o di 2335 caratteri alfanumerici (cifre, lettere, simboli). Un singolo codice Data Matrix può contenere facilmente una pagina di un libro; per la sua lettura è sufficiente un contrasto tra bianchi e neri del 20%.

14.4.4 Stampa e lettura dei codici a barre

Per evitare errori in fase di decodifica da parte dei sistemi automatici di lettura è indispensabile che la stampa dei codici sia eseguita in modo accurato e con buona definizione dei margini. Il principio di funzionamento degli strumenti utilizzati per "leggere" i codici è piuttosto semplice: una sorgente luminosa emette una radiazione nella zona del rosso-infra rosso (633 nm per le sorgenti laser, 900-1000 nm per i LED), che viene assorbita dalle parti scure e riflessa verso una cellula fotoelettrica dalle parti chiare. Il segnale elettrico che ne deriva riproduce le proporzioni relative degli elementi del codice a diverso contrasto e consente di decodificare in una sequenza di numeri la scansione del codice. Il sistema logico abbinato alla penna ottica o allo scanner riconosce le codifiche utilizzate per rappresentare i numeri sulla base delle loro specifiche caratteristiche di simmetria; individua così il senso di lettura (da destra a sinistra o viceversa), decodifica in cifre la successione delle barre, calcola

l'algoritmo di controllo e, se questo corrisponde alla prima cifra a destra, dà un segnale di consenso che fa procedere le ulteriori fasi previste (per esempio, la stampa di uno scontrino, l'applicazione di uno sconto, l'aggiornamento di un archivio e/o altre possibili azioni collegate all'identificazione automatica di un prodotto in transito).

Gli esercizi di autovalutazione di questo capitolo si trovano a pagina 532

Bibliografia

- Boulanger J, Reny C, Veaux M, Victor J (1994) Le machine per il confezionamento e l'imballaggio. In: Garosi D (ed) *Manuale dell'imballaggio*. Tecniche Nuove, Milano, p. 257.
- Direttiva 2000/13/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 20 marzo relativa al ravvicinamento delle legislazioni degli Stati membri concernenti l'etichettatura e la presentazione dei prodotti alimentari, nonché la relativa pubblicità. GU L 109 del 6.5.2000.
- DLgs 27 Gennaio 1992, n. 109. Attuazione delle direttive 89/395/CEE e 89/396 CEE concernenti l'etichettatura, la presentazione e la pubblicità dei prodotti alimentari. Suppl. Ord. n. 31 alla GU n. 39 del 17.2.1992.
- Indicod-ECR. *Manuale Specifiche Tecniche GSI*.
- Lee DS, Yam K, Piergiovanni L (2008) *Food Packaging Science and Technology*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 279-312.
- Regolamento CE 178/2002 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 28 gennaio 2002 che stabilisce i principi e i requisiti generali della legislazione alimentare, istituisce l'Autorità europea per la sicurezza alimentare e fissa procedure nel campo della sicurezza alimentare. GU L 31 dell'1.2.2002.
- Regolamento CE 1935/2004 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 27 ottobre 2004 riguardante i materiali e gli oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari e che abroga le direttive 80/590/CEE e 89/109/CEE. GU L 338 del 13.11.2004.
- Regolamento CE 2023/2006 della Commissione del 22 dicembre 2006 sulle buone pratiche di fabbricazione dei materiali e degli oggetti destinati a venire a contatto con prodotti alimentari. GU L 384 del 29.12.2006.
- Shultz E (1985) *Flessografia. Manuale di informazioni ed istruzioni per la stampa flessografica*. Arti Poligrafiche Europee, Milano.
- Soroka W (2003) *Packaging Technology - Fondamenti di Tecnologia dell'Imballaggio*. Istituto Italiano Imballaggio, Milano, pp. 87-123.

Parte IV
SHELF LIFE DEGLI ALIMENTI

Capitolo 15

Shelf life: aspetti generali e impostazione del problema

15.1 Premesse e definizioni

La shelf life degli alimenti confezionati rappresenta un problema complesso e articolato, sul quale esiste una notevole carenza di informazioni e conoscenze, persino negli ambiti professionali più specializzati. Eppure tale questione riveste da lungo tempo un ruolo fondamentale: l'organizzazione della produzione, dei trasporti e della distribuzione, la scelta delle caratteristiche dell'imballaggio e la definizione della "data di scadenza", per esempio, possono essere affrontati correttamente solo conoscendo ciò che definiamo appunto shelf life del prodotto. Molte professionalità differenti – e prima di qualsiasi altra quella del tecnologo di food packaging – sono interessate a conoscere i meccanismi delle modificazioni che portano alla riduzione della qualità di un prodotto confezionato e le tecniche, sperimentali e predittive, per stimare la vita di scaffale. Lo sono ovviamente i food scientists e gli esperti di prodotto, ma anche quelli della distribuzione e della logistica, e tale trasversalità è certamente una caratteristica di questa materia: lo studio di shelf life è, tipicamente, il terreno comune, il punto di incontro di competenze diverse ma indispensabili le une alle altre.

La traduzione letterale di shelf life – l'espressione più frequentemente utilizzata per descrivere la "durabilità" di un prodotto – è illuminante; infatti la locuzione "vita di scaffale", evocando il punto di vendita, rende bene il significato commerciale e pragmatico di questo concetto. La shelf life di un prodotto non corrisponde obbligatoriamente alla sua "vita" reale, poiché la perdita di alcune caratteristiche (e in particolare quelle sensoriali) può equivalere alla fine della sua commerciabilità, ma non necessariamente alla perdita delle caratteristiche merceologiche fondamentali o di quelle igienico-sanitarie o, ancora, dell'efficacia nutrizionale.

Per esempio la "presa in massa" (*caking*) dello zucchero, la perdita di croccantezza di un prodotto secco, alcune modificazioni di colore, sapore o odore, il deterioramento dell'imballaggio o il superamento di un limite di migrazione¹ sono fenomeni che, pur non rendendo incommestibile un alimento, sicuramente ne determinano la non commerciabilità. Va anche aggiunto che la shelf life di un prodotto deperibile è riferibile esclusivamente a una deter-

¹ Va sottolineato che i limiti di migrazione sono da considerarsi dei prerequisiti di idoneità dei materiali e quindi non dovrebbero essere superati nel corso della vita commerciale di un alimento. In linea teorica, tuttavia, non si può escludere che in casi particolari tale superamento si verifichi e che – in quanto conseguenza di un processo diffusionale – avvenga in un determinato tempo, che corrisponderà, di fatto alla shelf life.

minata situazione ambientale e produttiva. Non ha senso parlare in assoluto di shelf life di un prodotto, senza specificare in quali circostanze è stata valutata o misurata, in quali condizioni di magazzinaggio, di trasporto e di distribuzione, in quali climi, in quale stagione ecc. Da questo punto di vista, una delle migliori definizioni di shelf life è probabilmente la seguente:

Periodo di tempo che corrisponde – in definite circostanze (packaging, trasporto, condizioni di conservazione, clima) – a una tollerabile diminuzione della qualità di un prodotto confezionato.

In questa definizione sono contenuti tutti gli elementi che danno concretezza all'espressione shelf life. L'aggettivo "tollerabile", in particolare, va enfatizzato, poiché il decadimento qualitativo nel tempo di un prodotto alimentare confezionato è un fenomeno sostanzialmente ineliminabile. L'ambiente in cui viene a trovarsi qualsiasi prodotto confezionato nel corso della sua commercializzazione è un sistema così complesso ed eterogeneo che inevitabilmente finisce con l'interagire con il prodotto, condizionandone la qualità intrinseca e originale. Esistono comunque molte altre definizioni dell'espressione shelf life, alcune più sintetiche, altre più ampie o con particolari accezioni.

- La shelf life è il periodo di tempo che corrisponde, in determinate circostanze, a una tollerabile diminuzione di qualità dell'alimento confezionato.
- La shelf life è l'intervallo di tempo tra il confezionamento di un prodotto e il momento nel quale questo diventa inaccettabile sotto definite condizioni ambientali.
- La shelf life è il periodo di tempo durante il quale un alimento mantiene accettabili caratteristiche di colore, odore, aroma, consistenza, valore nutrizionale e sicurezza.
- La shelf life corrisponde al tempo durante il quale è ragionevole attendersi il rispetto di quanto dichiarato in etichetta.
- La shelf life o durabilità di un prodotto, in determinate condizioni di conservazione, è il tempo limite entro il quale il progredire dei singoli eventi reattivi determina modificazioni impercettibili sul piano sensoriale o comunque ancora accettabili sul piano della sicurezza d'uso.
- La *shelf life primaria* è il periodo di tempo nel quale un prodotto alimentare, in specifiche condizioni di confezionamento, stoccaggio e distribuzione, mantiene caratteristiche igienico-sanitarie, nutrizionali e/o sensoriali accettabili.
- La *shelf life secondaria* (domestica) è il periodo di tempo nel quale un prodotto alimentare, in specificate condizioni di conservazione, mantiene caratteristiche igienico-sanitarie, nutrizionali e sensoriali accettabili dopo l'apertura della confezione.
- La *shelf life attesa* è la minima vita di scaffale che un prodotto deve avere per essere competitivo sul mercato; è determinata prevalentemente da considerazioni di marketing, legate ai comportamenti dei consumatori, alle esigenze della distribuzione ecc.
- La *shelf life ideale* (massima) è quella ottenuta con la migliore soluzione di packaging possibile, senza alcuna limitazione di costo, per ottenere la massima estensione della conservabilità.

La conoscenza esatta della *shelf life secondaria*, insieme a quella *primaria*, si rivela particolarmente utile per quantificare con precisione l'effetto protettivo (*shelf life extending*) del packaging. Il rapporto tra la shelf life primaria e quella secondaria, infatti, può corrispondere a quante volte viene incrementata la conservabilità del prodotto per effetto del confezio-

namento. Tale rapporto è molto raramente inferiore a 2 e raggiunge assai spesso valori di rilievo, anche a due cifre.

Di particolare importanza appaiono anche le definizioni di *shelf life attesa* e *shelf life ideale*, in quanto la loro conoscenza consente di definire opportune e utili strategie d'azione. Per esempio, se la shelf life attesa – quella stabilita sulla base di specifici criteri merceologici e di mercato – non fosse raggiunta nelle condizioni impiegate, vi sarebbe l'esigenza di prendere provvedimenti per l'estensione della conservabilità (*shelf life extension*); se invece si rivelasse minore di quella attuale, si potrebbe intervenire con misure di riduzione dell'imballaggio (*packaging saving*) o di ottimizzazione del processo. Indubbiamente, è sempre opportuno progettare i prodotti e i loro imballaggi affinché raggiungano o superino la shelf life attesa, ma è altrettanto opportuno evitare eccessive protezioni (*overpackaging*) e inutili aggravii di costo nelle operazioni di packaging.

Analogamente, se la shelf life nelle condizioni migliori di confezionamento (*shelf life ideale*) risultasse più lunga della shelf life attesa, si potrebbe intervenire con misure di contenimento del packaging, riducendo gli spessori, la grammatura o il costo del materiale; se invece la shelf life ideale fosse più breve di quella attesa sarebbe necessario individuare altri sistemi di shelf life extension, indipendenti dal packaging. In termini generali, infatti, le misure di estensione della conservabilità possono riguardare – oltre a quelle relative ai materiali e alle tecniche di confezionamento – anche la formulazione del prodotto (mediante l'impiego di ingredienti o additivi), il processo (in particolare attraverso le condizioni di risanamento) e la logistica, riferendosi ai tempi e alle modalità di trasporto, magazzinaggio e distribuzione.

Senza dubbio un'estensione di vita dei prodotti alimentari confezionati non è sempre necessaria, e talvolta non è nemmeno opportuna: nel caso di alimenti e bevande che si distinguono per i loro caratteri di freschezza e naturalità, per esempio, una lunga shelf life potrebbe persino danneggiare il prodotto, scoraggiando o insospettendo il consumatore. Tuttavia gli studi di shelf life sono sempre molto utili perché, anche qualora non fosse indispensabile un allungamento della vita commerciale, consentono misure di razionalizzazione e ottimizzazione del packaging, del processo e della logistica, che si rivelano in ogni caso preziose.

Un ulteriore motivo di interesse degli studi di shelf life riguarda l'oggettiva definizione della durabilità legale di un prodotto confezionato. Sebbene il tema non rientri strettamente nell'oggetto di questo testo, è certamente opportuno menzionare l'obbligo per quasi tutti i prodotti alimentari confezionati di riportare in etichetta (o altra parte indicata del loro imballaggio) la data relativa alla cosiddetta durabilità commerciale. Tale obbligo è da tempo disciplinato a livello europeo, ma le norme sono molto simili in tutto il mondo e prevedono due possibili e diverse indicazioni.

La prima, più vincolante, è la "data di scadenza", definita per i prodotti che, essendo rapidamente deperibili dal punto di vista microbiologico, possono costituire un pericolo per la salute umana: va indicata con la dicitura "da consumarsi entro" (*use-by* o *expiration date* negli Stati Uniti). La seconda corrisponde al "termine minimo di conservazione" (t.m.c.) ed è la data fino alla quale il prodotto alimentare conserva le sue proprietà specifiche in adeguate condizioni di conservazione: va indicata con la dicitura "da consumarsi preferibilmente entro" (equivalente all'espressione inglese *best before*).

È del tutto evidente che queste indicazioni saranno corrette solo se rappresentano il risultato di un accurato studio di shelf life e che, nei due casi, saranno ben diversi gli approcci di indagine da seguire (deperibilità microbiologica o solo sensoriale e merceologica), in quanto sono diversi i fattori che determinano la conservazione e gli indici di qualità che dovranno essere valutati.

15.2 Fattori che influenzano la shelf life degli alimenti

La complessità e la variabilità del problema di shelf life derivano sia dalla molteplicità delle possibili situazioni diverse (lo stesso prodotto può essere confezionato e conservato in molti modi diversi), sia dal fatto che la durabilità di un alimento confezionato è, in ogni circostanza, funzione di numerose variabili. Variabili che è possibile riferire alla composizione dell'alimento (F), al suo imballaggio (P) e all'ambiente (E) nel quale viene conservato. È frequente, infatti, che il problema di shelf life venga rappresentato con equazioni come la seguente:

$$SL = f(F_i, P_i, E_i) \quad (15.1)$$

dove:

SL = shelf life

F_i = variabili dell'alimento

P_i = variabili del packaging

E_i = variabili ambientali.

La shelf life, dunque, come funzione di variabili diverse appartenenti a tre distinti domini. Espressioni di questo tipo risultano certo efficaci nel rappresentare la complessità e l'articolazione della questione, ma non sono di nessuna utilità pratica, in quanto non consentono alcuna reale quantificazione. La soluzione del problema deve essere ricercata in un'analisi più accurata e rigorosa dei fattori che determinano la shelf life e delle modalità con le quali questi intervengono nel tempo a modificare la qualità del prodotto.

15.2.1 Variabili dell'alimento

Fattori variabili, attinenti alle caratteristiche proprie dell'alimento, che possono avere un importante ruolo nel condizionarne la durabilità commerciale sono, per esempio, la carica microbica, il corredo enzimatico, i valori di pH e di attività dell'acqua (aw), la concentrazione di specifici soluti, la presenza di inibitori e preservanti, di promotori e catalizzatori. Ognuno di questi fattori – presente a un determinato livello al momento del confezionamento – può influenzare la conservabilità del prodotto modificandosi nel tempo.

Senza dubbio questi fattori, definiti spesso "intrinseci", sono i più rilevanti nello stabilire le possibilità di conservazione degli alimenti (confezionati o meno) ed è a essi che si fa riferimento quando si classificano i prodotti in poco, mediamente e molto deperibili, come nella tabella 15.1. Si tratta di una classificazione molto approssimata, dalla quale emerge comunque chiaramente che alcuni alimenti si conservano solo per breve tempo anche a temperature di refrigerazione, mentre altri si conservano per lunghi periodi anche a temperatura ambiente. I primi corrispondono quasi invariabilmente ad alimenti freschi con elevato contenuto di acqua, i secondi ad alimenti processati o con ridotto contenuto di umidità e bassi valori di aw .

15.2.2 Variabili dell'ambiente

Gli effetti della luce, della temperatura, dell'umidità e della concentrazione di ossigeno ambientali – le più importanti variabili esterne al prodotto, e per questo definite spesso "estrinseche" – possono modificare ovviamente i tempi previsti nella tabella 15.1, anche in modo consistente, ma mai al punto da trasformare un alimento molto stabile in uno molto deperibile. Sicuramente, però, i fattori variabili ambientali possono influenzare la criticità di quelli propri dell'alimento (intrinseci); per esempio, alle temperature più basse il fattore "carica

Tabella 15.1 Classificazione di alcuni alimenti sulla base della loro conservabilità

Alimenti	Modalità prevalente di deterioramento	Shelf life tipica (giorni)
<i>Molto deperibili</i>		
Latte e latticini	Proliferazione microbica, acidificazione, irrancidimento	7-30 a 0-7 °C
Prodotti da forno freschi	Raffermimento, ammuffimento, essiccamento, irrancidimento	2-7 a T ambiente
Carni rosse	Proliferazione microbica, variazione di colore, irrancidimento	3-4 a 0-7 °C
Carni bianche	Proliferazione microbica, variazione di colore, irrancidimento, off odor	2-7 a 0-7 °C
Prodotti ittici marini	Proliferazione microbica, irrancidimento, off odor	3-14 a 0-2 °C
Ortofrutta	Appassimento, proliferazione microbica, off odor, variazione di colore	Variabile a T ambiente
<i>Mediamente deperibili</i>		
Prodotti fritti (vegetali o animali)	Irrancidimento, rammollimento	21-90 a T ambiente
Formaggi molli e semi-duri	Ammuffimento, essiccamento, irrancidimento, variazione di colore	21-120 a 5-10 °C
Ortofrutta	Appassimento, proliferazione microbica, off odor, variazioni di colore	Variabile a T di refrigerazione
<i>Poco deperibili</i>		
Alimenti essiccati	Rammollimento, irrancidimento, scoloramento	30-700 a T ambiente
Latte sterile	Modificazioni sensoriali, denaturazione proteica, imbrunimento, perdita di vitamine	120-300 a T ambiente
Pasta secca	Infragilimento, imbrunimento, perdita di vitamine	250-700
Ortofrutta surgelata	Modificazioni sensoriali, perdita di vitamine, formazione di cristalli di ghiaccio	180-500 a -25 °C
Carni surgelate	Irrancidimento, denaturazione proteica, cambiamenti di colore, ustioni da congelamento	60-350 a -25 °C
Conserven vegetali	Perdita di colore, consistenza, sapore	350-700 a T ambiente
Caffè	Irrancidimento, perdita di aroma e profumo	250-700 a T ambiente
Tè	Perdita di aroma, assorbimento di odori estranei	500 a T ambiente

microbica” può risultare meno importante e altri fattori diventare determinanti: un cambiamento delle condizioni ambientali, quindi, può far diventare determinante una variabile dell’alimento trascurabile in altre circostanze.

Può essere utile sottolineare, inoltre, che i fattori definiti ambientali sono spesso propri di ambienti molto particolari, confinati, di ridotte dimensioni e mutevoli nel tempo. Il ciclo di temperature in una cella frigorifera e le diverse intensità di illuminazione durante l’esposizione sugli scaffali, per esempio, possono essere importanti e determinanti quanto e più degli stessi fattori dell’ambiente esterno. Un ambiente molto particolare, che si modifica per le proprietà specifiche del packaging, è certamente quello interno alla confezione.

15.2.3 Variabili del packaging

Fattori variabili che riguardano direttamente il packaging possono essere individuati nella barriera ai gas e ai vapori offerta dall'imballaggio, nella sua trasparenza alla luce, nella sua capacità di resistere a sollecitazioni meccaniche e termiche e nella sua inerzia nel contatto con l'alimento. Le variabili del packaging, in altre parole, hanno l'effetto di modulare quelle variabili ambientali già menzionate, creando un "microambiente" diverso da quello esterno (il macroambiente), ma anche quello di interagire con il prodotto, variandone la suscettibilità al decadimento.

Le tre categorie di fattori, dunque, non possono essere considerate in modo indipendente in quanto, nella maggior parte dei casi, interagiscono influenzandosi vicendevolmente. Le modalità di deterioramento degli alimenti e delle bevande e i tempi di conservazione risultano per questo differenti e assai variabili da caso a caso.

15.3 Indici di qualità e limiti critici di accettabilità

Indipendentemente da quali e quanti siano i fattori da considerare per la shelf life, essi determineranno la variazione di uno specifico attributo di qualità del prodotto, riducendolo a valori inaccettabili, o comunque critici, che determinano la fine della commerciabilità del prodotto. Questi attributi di qualità sono parametri percepibili e misurabili che descrivono la qualità alimentare e consentono di quantificare quel livello minimo di qualità, che si è disposti ad accettare secondo la definizione di shelf life. Sono anche detti *indices of failure* (IOF) e possono avere natura e origine molto differenti; spesso vengono classificati in indici chimici, fisici, microbiologici e sensoriali. Tali parametri possono essere valutabili strumentalmente, con prove sensoriali (quando riferiti ai sensi umani) o mediante misura strumentale di una caratteristica sensoriale (per esempio il colore o la consistenza). A volte questi indici

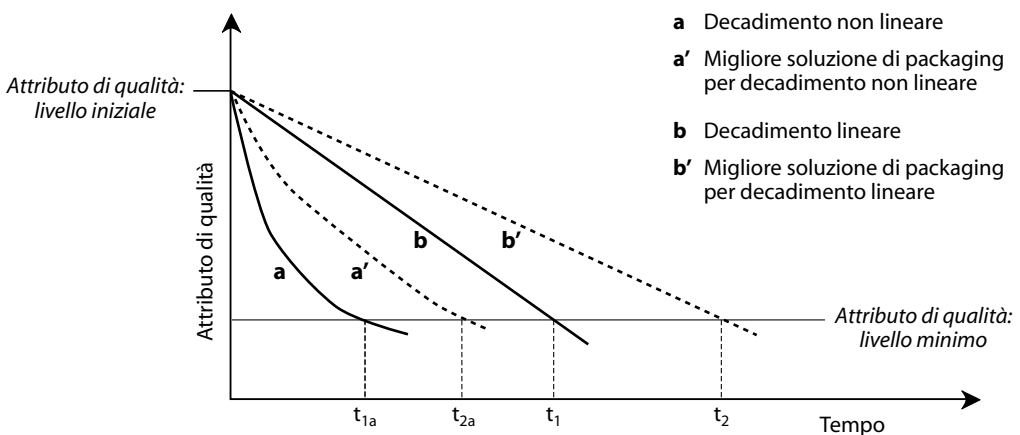


Figura 15.1 Rappresentazione grafica del concetto di shelf life: il tempo che corrisponde al massimo decadimento qualitativo accettabile dipende dai fattori di protezione (per esempio, il packaging) e può essere raggiunto con dinamiche diverse.

diminuiscono nel corso della vita commerciale, come il contenuto di una vitamina o di un aroma tipico; altre volte crescono, come la concentrazione di un migrante indesiderato, il prodotto di una reazione di decadimento o la carica microbica.

Sempre, comunque, deve essere possibile una loro misurazione quantitativa accurata e riproducibile. La scelta dell'attributo di qualità, o IOF, da considerare è cruciale nell'impostazione del problema di shelf life e richiede molta attenzione. Tale scelta può essere relativamente semplice (essendo a volte condizionata dalle possibilità analitiche di cui si dispone o essendo stabilita per legge), spesso però risulta più complesso stabilire il livello critico dell'attributo individuato, quello con il quale si fa coincidere il minimo livello di qualità accettabile. Come e in quanto tempo si raggiunge questo livello critico dell'attributo di qualità prescelto è il cuore del problema di shelf life, rappresentato schematicamente nella figura 15.1, che mostra quanto la modalità di evoluzione dello IOF possa essere diversa (decadimento lineare o non lineare rispetto al tempo) e quale possa essere l'effetto di una misura di shelf life extension che comporti una migliore soluzione di packaging.

15.4 Strategie di base nello studio della shelf life

Già nella fase di impostazione, il problema di shelf life si rivela piuttosto complesso e richiede un'attenta strategia di approccio. A questo fine può essere utile considerare la sequenza di eventi che determina il decadimento qualitativo e che è comune a qualsiasi situazione: gli indici di qualità si modificano nel tempo, fino a raggiungere il valore limite, attraverso meccanismi di decadimento diversi originati da eventi primari, strettamente collegati ai fattori che sono stati definiti variabili dell'alimento, dell'imballaggio e dell'ambiente (F_i , P_i , E_i).

Per esempio, un'alterazione di sapore (indice di qualità, IOF) può essere la conseguenza di una proliferazione microbica aerobia (meccanismo di decadimento), resa possibile dalla composizione dell'alimento (F_i), dalle caratteristiche di permeabilità all'ossigeno dell'imballaggio (P_i) e dalla temperatura del punto di vendita (E_i). Oppure, l'accumulo di esanale (IOF), uno dei principali prodotti volatili dell'ossidazione (meccanismo di decadimento) di lipidi insaturi (F_i), è promosso dall'irraggiamento del prodotto sullo scaffale (E_i), che il materiale di confezionamento non ha potuto attenuare (P_i). In tutti i casi, l'indice di qualità rappresenta lo stadio finale di un processo (anche complesso e non sempre conosciuto in tutti i dettagli) che ha avuto origine da un evento iniziale, determinato dalle caratteristiche dell'alimento, dell'imballaggio e dell'ambiente. La figura 15.2 rappresenta schematicamente questa situazione, rendendo evidente che il problema di shelf life può essere affrontato "dalla testa o dalla coda", a seconda che sia posta maggiore enfasi sul primo o sull'ultimo stadio del fenomeno.

15.4.1 Modellazione della shelf life

Conoscendo o indagando gli eventi primari più probabili, in funzione delle caratteristiche del prodotto, del processo, dell'imballaggio o del ciclo distributivo (enfasi sullo *start point*), è possibile immaginare e prevedere le variazioni degli indici di qualità che condizioneranno la shelf life fino alla sua fine. Questo è l'approccio detto di "modellazione della shelf life"; tale approccio è, in genere, il più difficile poiché per essere applicato presuppone la piena conoscenza dei fenomeni in gioco e del limite critico da non superare e la disponibilità di un modello matematico che li descriva quantitativamente e in funzione del tempo. Se si rivela efficace è il metodo migliore, in quanto più economico e più rapido per arrivare a una soluzione che, tuttavia, è quasi sempre di tipo approssimato. Il tempo di shelf life non viene misurato ma stimato, cioè

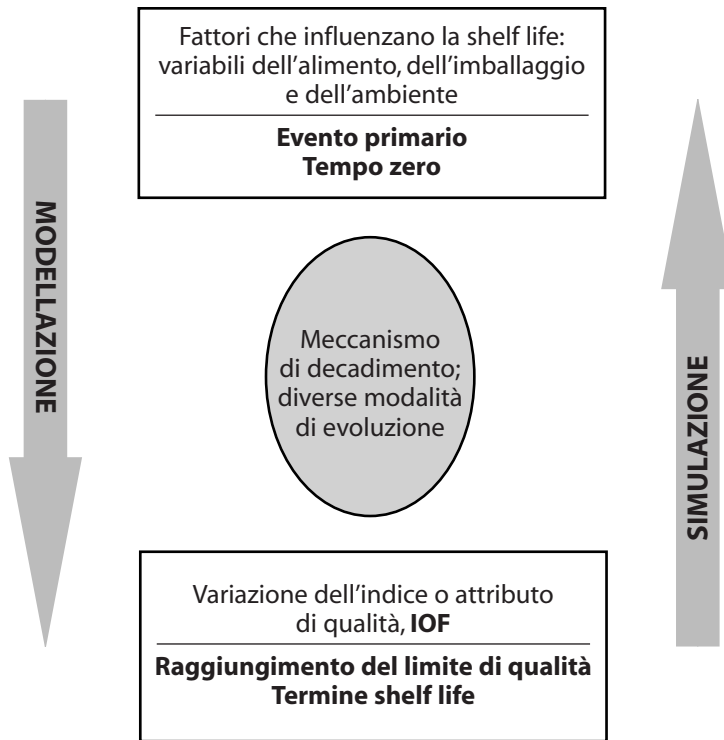


Figura 15.2 Rappresentazione grafica dei due possibili approcci allo studio di un problema di shelf life: modellazione o simulazione.

calcolato sulla base di nozioni teoriche. Questa parte del volume è prevalentemente dedicata agli approcci di modellazione della shelf life, perché essi presentano modalità di soluzione del problema di shelf life più universali, applicabili cioè a molteplici situazioni diverse.

15.4.2 Simulazione della shelf life

Monitorando il cambiamento della qualità nel corso della commercializzazione, reale o simulata che sia, è possibile individuare e determinare quantitativamente gli indici di qualità che interessano, misurare il tempo di shelf life sulla base di un *end point* conosciuto, eventualmente identificare gli eventi primari fondamentali e le misure da intraprendere per contrastarli. Questo è il classico approccio della simulazione di shelf life, cioè delle prove di invecchiamento artificiale: più sicuro, probabilmente, del precedente, ma più lungo e oneroso per l'esigenza di disporre di un grande numero di campioni da analizzare, per i tempi lunghi che comporta e per l'impegno analitico che richiede. Per applicarlo correttamente, infatti, è necessario riprodurre tutte le fasi di vita del prodotto, dalla produzione al consumo, effettuando le analisi in grado di misurare gli indici di qualità prescelti. Nessun modello, nessuna previsione della durabilità commerciale, quindi, ma protocolli di valutazione/misura della shelf life, che sono specifici per ogni prodotto e ogni situazione distributiva. Per tale ragione nei prossimi capitoli non sono trattate in dettaglio soluzioni di shelf life di questo tipo.

15.4.3 Prova di shelf life accelerata

Un approccio intermedio tra modellazione e simulazione è quello che corrisponde alle prove di shelf life accelerata (ASLT, *accelerated shelf life test*). In questo caso si ricorre a una simulazione di conservazione in condizioni più critiche di quelle reali (per esempio, aumentando la temperatura, l'esposizione alla luce o l'umidità relativa), estrapolando attraverso calcoli matematici (un modello) la vita di scaffale nelle condizioni di effettiva conservazione. Il metodo risulta efficace solo se si conosce esattamente il fattore di accelerazione del decadimento introdotto dalle condizioni di invecchiamento accelerato, un fattore quindi che consente di risalire dal dato di shelf life ottenuto nella prova accelerata al tempo prevedibile in condizioni normali. L'approccio prevede quindi sia la misurazione nel tempo (più breve, per l'accelerazione introdotta) degli indici di qualità prescelti, sia l'applicazione di un calcolo, basato su un modello teorico di conversione dei tempi alle diverse condizioni. Per questa ragione, e per la grande diffusione di questi test nella pratica aziendale, a essi si farà opportuno riferimento nelle prossime pagine.

15.4.4 Ruolo del packaging

Qualunque sia la direzione scelta nell'affrontare lo studio della shelf-life, dal fattore influente all'indice di qualità (modellazione) o viceversa (simulazione), le caratteristiche del packaging sono sempre molto importanti, quasi quanto quelle del prodotto. Il ruolo dell'imballaggio, le sue prestazioni e le sue proprietà consentono anche un'ulteriore classificazione dei problemi di shelf life in problemi "prodotto-dipendenti" e problemi "packaging-dipendenti"; tale suddivisione è particolarmente utile e opportuna quando si scelga un approccio previsionale, di modellazione. Questa distinzione è quella seguita nei due capitoli successivi e a essa, effettivamente, corrispondono diverse categorie di packaging e differenti strumenti logici e matematici di soluzione dei problemi di shelf life.

Quando il contenitore dell'alimento è inerte, opaco, impermeabile ed ermeticamente chiuso, l'alimento risulta praticamente isolato dall'ambiente circostante e il decadimento qualitativo avviene in conseguenza di chimismi e biochimismi propri del prodotto e del processo adottato, mentre l'ambiente esterno e le proprietà del packaging (escludendo la sua capacità di isolare completamente il prodotto) non sono minimamente influenti. In queste situazioni – che, di fatto, corrispondono a molti casi di confezionamento in imballaggi rigidi, di metallo o di vetro scuro – è opportuno parlare di problemi di shelf life prodotto-dipendente, poiché il ruolo del materiale di imballaggio è sostanzialmente passivo, poco rilevante rispetto alla shelf life del prodotto. Tra i numerosi esempi di situazioni di questo tipo vi sono il vino in bottiglia di vetro scuro chiusa ermeticamente, i formaggi fusi avvolti in foglio di alluminio, le conserve in contenitori di banda stagnata e i prodotti condizionati sottovuoto in imballaggi barriera e opachi alla luce. I modelli di previsione che si applicano in questi casi si basano prevalentemente sulla cinetica chimica delle alterazioni, sui modelli di previsione della crescita microbica, sull'effetto della temperatura e sui modelli che descrivono le variazioni degli attributi sensoriali e saranno trattati nel capitolo 16.

Quando la conservazione della qualità alimentare si rivela, invece, fortemente condizionata dalle prestazioni degli imballaggi appare giustificato l'uso dell'espressione "problemi di shelf life packaging-dipendente". In questi casi può essere importante conoscere la conducibilità termica, la resistenza alle sollecitazioni meccaniche, la trasparenza alle radiazioni e l'inerzia nei confronti dei fenomeni di interazione, ma, senza dubbio, le proprietà più importanti per questi casi sono la permeabilità ai gas e al vapor d'acqua. Ai fenomeni di per-

meazione, infatti, possono essere associate le più vistose e numerose modificazioni responsabili della qualità finale; per questo il capitolo 17 riguarderà solo questi fenomeni.

Le prestazioni dell'imballaggio, inoltre, condizionano la shelf life in termini sia quantitativi (quanto lunga è la durabilità) sia qualitativi (qual è il meccanismo di degradazione predominante). Per alcuni alimenti, come i prodotti secchi ricchi di grassi, le prestazioni di barriera del materiale di imballaggio possono modificare l'attributo di qualità critico: in un imballaggio molto permeabile al vapore e poco all'ossigeno la shelf life di un prodotto secco e grasso sarà condizionata dalla trasmissione dell'umidità e il rischio maggiore sarà un rammolimento del prodotto, mentre in un imballaggio impermeabile al vapore ma permeabile all'ossigeno, il rischio più grave potrebbe essere quello di un irrancidimento e la shelf life condizionata dalla permeabilità all'ossigeno o dalla trasparenza alla luce. Per i prodotti vegetali a elevata respirazione, per fare un secondo esempio, un imballaggio troppo permeabile ai gas favorirà la respirazione aerobica e porterà a un decadimento più o meno rapido del prodotto dovuto a una naturale senescenza aerobica, mentre un imballaggio troppo poco permeabile ai gas determinerà, più o meno rapidamente, l'insorgere di un metabolismo anaerobico e l'accumulo di sostanze che alterano pesantemente le caratteristiche sensoriali, condizionando tempi e modalità di decadimento.

I modelli di previsione che si possono adottare in questi problemi sono parecchio più complessi di quelli adottabili nei problemi di shelf life prodotto-dipendenti, poiché devono coniugare le variabili dell'imballaggio con quelle del prodotto.

Gli esercizi di autovalutazione di questo capitolo si trovano a pagina 534

Bibliografia

- Anonymous (1974) Shelf Life of Foods. *Journal of Food Science*, 39: 861.
- Anonymous (1981) Open shelf life dating of food. *Food Technology*, 35(2): 89.
- Ellis MJ (1995) The methodology of shelf life determination. In: Man CMD, Jones AA (ed) *Shelf Life Evaluation of Foods*. Blackie Academic & Professional, London.
- Labuza TP (1982) *Shelf-life Dating of Foods*. Food & Nutrition Press, Westport, CT, pp. 1-87, 99-118.
- Labuza TP, Kamman JF (1997) Reaction kinetics and accelerated tests simulation as a function of temperature. In: Saguy IS (ed) *Computer-Aided Techniques in Food Technology*. Marcel Dekker, New York.
- Lee DS, Yam KL, Piergiovanni L (2008) *Food Packaging Science and Technology*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 479-540.
- Marsh KS (1986) Shelf Life. In: Bakker M (ed) *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*. John Wiley & Sons, New York.
- Robertson GL (1993) *Food Packaging: Principles and Practice* (2nd ed). Marcel Dekker, New York, pp. 338-378.
- Robertson GL (2009) *Food Packaging and Shelf Life: A Practical Guide*. CRC Press, Boca Raton.
- Singh RP (1994) Scientific principles of shelf life evaluation. In: Man CMD, Jones AA (ed) *Shelf Life Evaluation of Foods*. Blackie Academic & Professional, London.
- Speigel A (1992) Shelf Life Testing. In: Brown WE (ed) *Plastics in Food Packaging*. Marcel Dekker, New York.

Capitolo 16

Shelf life prodotto-dipendente

16.1 Introduzione

Come anticipato, i problemi di shelf life che si possono definire “prodotto-dipendente” sono quelli nei quali il ruolo dell’imballaggio è sostanzialmente passivo, limitandosi a escludere, quasi completamente, le influenze dell’ambiente esterno. Queste situazioni corrispondono al confezionamento di alimenti e bevande, per lo più, a media/lunga conservabilità in imballaggi barriera a gas e vapori e poco o nulla trasparenti alle radiazioni elettromagnetiche potenzialmente pericolose. Se l’alimento risulta isolato dall’ambiente circostante, il suo decadimento avviene prevalentemente per effetto dei fattori definiti nel paragrafo 15.2 come variabili dell’alimento. In realtà, un’importante variabile dell’ambiente, la temperatura, ha quasi sempre modo di influenzare la shelf life degli alimenti anche in queste situazioni di confezionamento; infatti, in questo capitolo si tratta diffusamente degli effetti della temperatura. Tuttavia, il riferimento a modalità e cinetiche di decadimento proprie delle variabili del prodotto consente l’applicazione di modelli di descrizione e di previsione dei fenomeni che non è possibile o non è altrettanto facile applicare quando le proprietà di permeabilità, di trasparenza e altri fattori propri del packaging intervengono a condizionare la shelf life.

Anche per questi problemi di shelf life prodotto-dipendente è ovviamente possibile l’approccio definito di simulazione, vale a dire la riproduzione di ogni fase della vita del prodotto (trasporto, magazzinaggio, esposizione ecc.), monitorando i principali indici di qualità fino al raggiungimento del limite non accettabile e corrispondente al tempo di shelf life. L’aspetto fondamentale di questi problemi è, però, che essi riguardano tipicamente le “conservare alimentari”, caratterizzate da tempi di commercializzazione lunghi o molto lunghi, per i quali la strategia di simulazione potrebbe risultare troppo onerosa e condurre a risposte tardive. In effetti, proprio per queste categorie di prodotti sono stati introdotti i test di shelf life accelerata (ASLT), la cui teoria e applicazione è descritta in questo capitolo.

16.2 Modelli di previsione basati sulle leggi della cinetica chimica

Per un gran numero di alimenti confezionati la perdita di qualità nel tempo (la velocità di variazione di uno specifico indice di qualità) può essere descritta, a temperatura costante, dall’espressione generale:

$$\pm \frac{dQ}{dt} = KQ^n \quad (16.1)$$

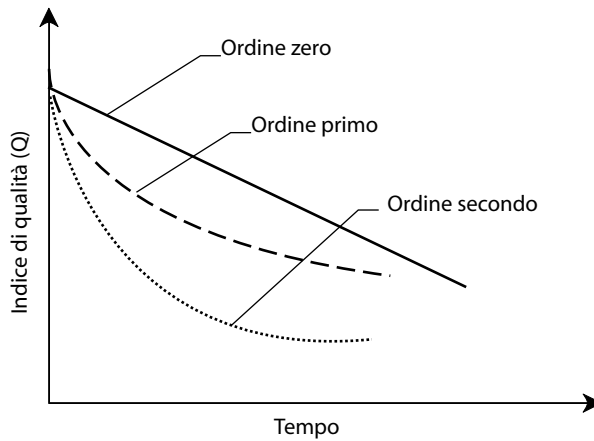


Figura 16.1 Variazione di un indice di qualità in funzione del tempo, secondo le cinetiche di ordine zero, primo e secondo.

dove:

Q = grandezza misurabile che esprime l'indice di qualità;

t = tempo;

K = costante di velocità specifica della variazione di Q ;

n = numero ≥ 0 , che esprime l'ordine di reazione.

L'espressione ha segno negativo se la grandezza Q diminuisce al diminuire della qualità (come nella maggior parte degli esempi che seguono), positivo se aumenta.

La relazione tra indice di qualità e tempo assume una forma diversa in funzione del valore dell'esponente n , passando da una relazione lineare a curve sempre più accentuate (figura 16.1); nella maggior parte dei casi l'esponente ha valore 0, 1 o 2 e la cinetica si definisce, rispettivamente, di ordine zero, primo e secondo; tuttavia sono conosciuti fenomeni per i quali l'ordine di reazione non è un valore intero ma frazionario.

16.2.1 Cinetica di ordine zero

Se l'esponente n è uguale a zero, la variazione di Q dipende esclusivamente dal tempo; infatti, poiché $Q^0 = 1$, la (16.1) si può scrivere:

$$-\frac{dQ}{dt} = K \quad \text{oppure} \quad dQ = -K dt \quad (16.2)$$

La velocità con cui varia l'indice di qualità è costante, come mostra la (16.2), e non dipende dal valore assunto nel tempo da Q . Separando le variabili e integrando tra il valore iniziale dell'indice Q_i e il valore limite Q_{\min} , che corrisponde alla diminuzione di qualità non più tollerabile (a sinistra), e tra il tempo iniziale t_i (pari a 0) e quello finale $t_{s,1}$, che corrisponde alla shelf life (a destra):

$$\int_{Q_i}^{Q_{\min}} dQ = -K \int_{t_i}^{t_{s.l.}} dt \tag{16.3}$$

si ha che $Q - Q_i = -Kt$, quindi:

$$Q_{\min} - Q_i = -K t_{s.l.} \tag{16.4}$$

$$Q_{\min} = Q_i - K t_{s.l.} \tag{16.5}$$

$$t_{s.l.} = \frac{Q_i - Q_{\min}}{K} \tag{16.6}$$

Come è evidente dalla (16.6), il tempo di shelf life corrisponde al rapporto tra la differenza dei valori dell'indice di qualità, misurato al tempo zero e al tempo finale, e la costante di velocità specifica che, in questi casi, ha le unità di misura di $Q t^{-1}$. Per prevedere la durabilità di un alimento confezionato il cui indice di qualità Q decade secondo questa cinetica, è quindi sufficiente conoscere due valori di Q (Q_i e Q_{\min}) e la costante K . Il valore dell'indice di qualità al tempo zero Q_i deve essere misurato subito dopo il confezionamento, quello limite Q_{\min} può essere conosciuto in vari modi o assunto a priori come livello di qualità al di sotto del quale non si intende giungere. Molto spesso questi valori sono espressi in termini percentuali, assumendo che al tempo zero il valore dell'indice di qualità rappresenti il 100% della qualità potenziale e stabilendo che la vita commerciale si esaurisca quando l'indice di qualità sia sceso a una stabilita percentuale residua.

Per determinare il valore della costante di velocità K è sufficiente conoscere alcuni valori di Q misurati, a temperatura costante, nel tempo e applicare la (16.5), che rappresenta l'equazione della retta che nel piano Q verso t (figura 16.2) va dal valore iniziale dell'indice (Q_i) al valore finale (Q_{\min}) e che ha come coefficiente angolare $-K$.

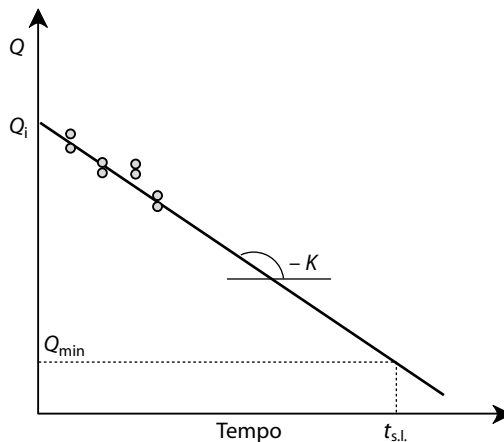


Figura 16.2 Cinetica di ordine zero: il valore di K può essere determinato calcolando il coefficiente angolare della retta individuata interpolando alcuni valori assunti da Q nel tempo.

Qualora il valore dell'indice di qualità sia crescente nel tempo, la (16.3) diventa:

$$\int_{Q_i}^{Q_{\min}} dQ = K \int_{t_i}^{t_{s.l.}} dt \quad (16.7)$$

e la sua integrazione porta alla (16.8) ma, a parte l'inversione della differenza di valori di Q , nulla cambia nel procedimento di calcolo della shelf life:

$$t_{s.l.} = \left(\frac{Q_{\min} - Q_i}{K} \right) \quad (16.8)$$

16.2.2 Cinetica di primo ordine

Se l'esponente n è uguale a 1, la variazione dell'indice dipende sia dal tempo sia dal valore di Q ; infatti $Q^1 = Q$ e, come mostra la (16.9), la variazione di Q rispetto a t (velocità del fenomeno di decadimento) assume valori diversi al variare di Q :

$$-\frac{dQ}{dt} = K'Q \quad (16.9)$$

Separando le variabili e integrando tra gli stessi limiti precedenti, si ottiene:

$$\int_{Q_i}^{Q_{\min}} \frac{dQ}{Q} = -K' \int_{t_i}^{t_{s.l.}} dt \quad (16.10)$$

si ha che $Q/Q_i = e^{-K't}$, quindi:

$$\frac{Q_{\min}}{Q_i} = e^{-K't_{s.l.}} \quad (16.11)$$

$$\ln\left(\frac{Q_{\min}}{Q_i}\right) = -K't_{s.l.} \quad \text{oppure} \quad \ln(Q_{\min}) - \ln(Q_i) = -K't_{s.l.} \quad (16.12)$$

$$\ln(Q_{\min}) = \ln(Q_i) - K't_{s.l.} \quad (16.13)$$

$$t_{s.l.} = \frac{\ln(Q_i / Q_{\min})}{K'} \quad \text{oppure} \quad t_{s.l.} = \frac{\ln(Q_i) - \ln(Q_{\min})}{K'} \quad (16.14)$$

L'indice di qualità diminuisce con legge esponenziale (figura 16.3), cioè molto rapidamente all'inizio ma sempre più lentamente in seguito. La relazione esponenziale può comunque essere linearizzata nello spazio $\ln(Q)$ verso t , e ciò consente di ricavare facilmente $-K'$ dalla pendenza della retta dell'equazione (16.13), ottenuta per interpolazione di pochi punti sperimentali raccolti in un breve intervallo di tempo alla stessa temperatura.

La shelf life, quindi, può essere calcolata anche in questo caso, come mostra l'equazione [16.13], conoscendo i due valori fondamentali dell'indice di qualità (Q_i e Q_{\min}) e quello della costante di velocità specifica che, nella cinetica di primo ordine, ha evidentemente le unità di misura del reciproco di un tempo (t^{-1}). Anche per questa cinetica, nel caso in cui il va-

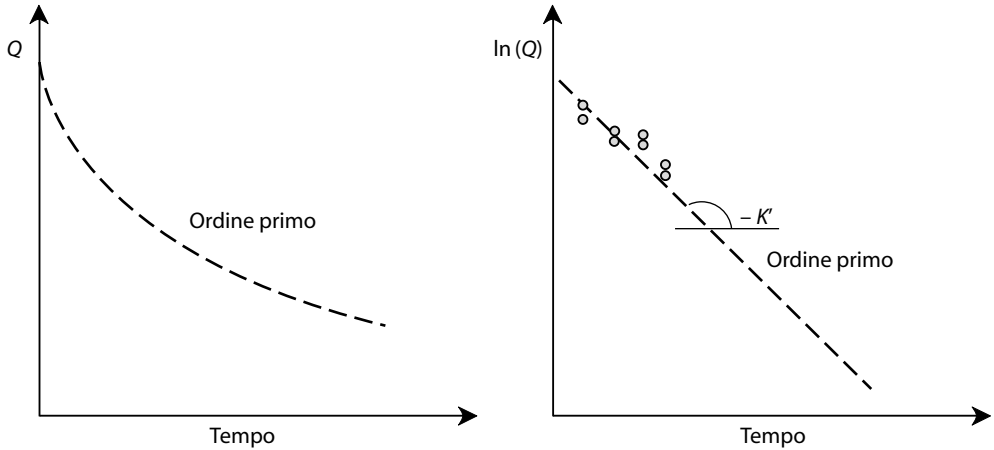


Figura 16.3 Relazione esponenziale del decadimento di qualità secondo la cinetica di primo ordine (a sinistra); la rappresentazione linearizzata della relazione esponenziale (a destra) è utile per il calcolo della costante di velocità specifica K' .

lore dell'indice di qualità aumenti nel tempo, sarà necessario invertire i termini della differenza e utilizzare il modello rappresentato dall'equazione:

$$t_{s.l.} = \frac{\ln(Q_{\min} / Q_i)}{K'} \quad \text{oppure} \quad t_{s.l.} = \frac{\ln(Q_{\min}) - \ln(Q_i)}{K'} \quad (16.15)$$

16.2.3 Definizione dell'ordine cinetico

Come è già stato evidenziato, sia la cinetica di ordine zero sia quella di primo ordine possono essere rappresentate da equazioni di primo grado che descrivono una retta (figure 16.2 e 16.3). Ciò vale anche per la cinetica di secondo ordine, per la quale è possibile scrivere l'equazione:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_i} + K''t \quad (16.16)$$

Ne deriva che l'ordine di reazione di un fenomeno sconosciuto (se di ordine zero, primo o secondo) può essere sempre individuato verificando la linearità delle interpolazioni dei punti sperimentali, rispettivamente negli spazi Q verso t , $\ln(Q)$ verso t e $1/Q$ verso t . Quanto meglio le equazioni (16.5), (16.13) e (16.16) interpolano i punti sperimentali raccolti – in pratica quanto più vicino all'unità è il coefficiente di determinazione (R^2) calcolato – tanto più elevata è la probabilità di stimare con precisione l'ordine di reazione.

Sono molto numerose le reazioni chimiche e i fenomeni anche più complessi la cui cinetica può essere descritta efficacemente dal modello della cinetica di primo ordine. Esempi di rilievo sono le reazioni di distruzione di molti nutrienti, di alcuni pigmenti e l'accumulo di prodotti dell'imbrunimento non enzimatico; persino la proliferazione microbica, come si descriverà più avanti, può essere in modo approssimato descritta con cinetiche del primo ordi-

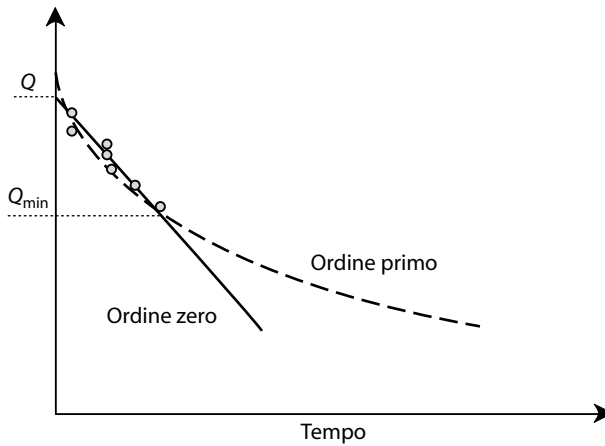


Figura 16.4 Una modesta variazione percentuale del livello iniziale dell'indice di qualità giustifica l'approssimazione a una cinetica di ordine zero.

ne. Meno comuni, ma comunque numerose, sono le reazioni che seguono cinetiche di ordine zero, indipendenti dalla concentrazione dei reagenti, e di ordine secondo, come la distruzione della vitamina C; decisamente meno frequenti, invece, le cinetiche descritte con ordini frazionari. In ogni caso, i diversi ordini cinetici si distinguono nettamente solo per ampi intervalli di variazione, quando le diverse curvature che li rappresentano (figura 16.1) si accentuano. Al contrario, se l'interesse è limitato a una modesta variazione percentuale dell'indice di qualità considerato (come è sempre auspicabile che sia, per garantire agli alimenti confezionati livelli elevati di qualità), tutti i fenomeni possono essere approssimati a una cinetica di ordine zero, che assume una velocità costante del fenomeno.

Questo concetto è rappresentato nella figura 16.4, dalla quale risulta anche evidente che l'approssimazione tende sempre a sovrastimare la velocità del fenomeno e, quindi, a sotto-stimare il tempo di shelf life; in tutte le cinetiche di ordine superiore allo zero, infatti, la velocità tenderà a diminuire nel tempo e con l'evolvere del fenomeno.

In altre parole la semplificazione di considerare costante la velocità di decadimento della qualità del prodotto confezionato è un'opzione prudentiale, che porterà a considerare esaurita la commerciabilità del prodotto confezionato prima che ciò avvenga realmente e difficilmente condurrà a lasciare sugli scaffali prodotti scaduti.

16.3 Modelli di previsione della crescita microbica

In molte situazioni reali la vita commerciale dei prodotti è basata sulle loro caratteristiche igieniche e la carica batterica totale (CBT) viene assunta come indice di qualità, quindi di durabilità del prodotto, con valori limite che oscillano in genere tra 10^6 e 10^8 ufc/g, in funzione del tipo di alimenti e spesso con riferimento alla microflora mesofila (CMT). La proliferazione microbica può essere influenzata grandemente dalla temperatura e dalla concentrazione di ossigeno e, per quest'ultima ragione, le proprietà dell'imballaggio possono giocare un ruolo importante, modulando la quantità di ossigeno presente nella confezione. In

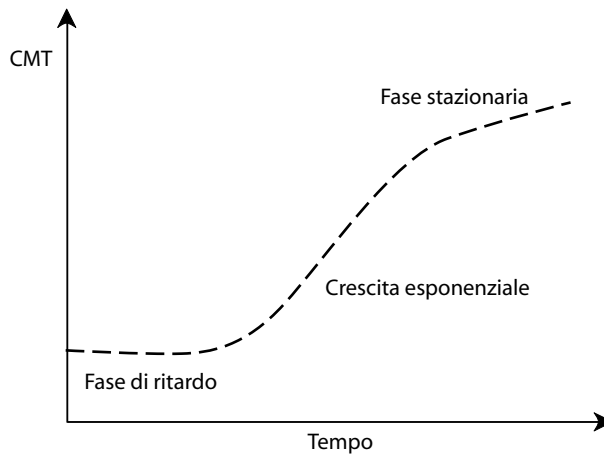


Figura 16.5 Tipico profilo della proliferazione microbica, caratterizzato dalle tre fasi: di ritardo, di crescita esponenziale e stazionaria.

tutti i casi, però, ancora più determinanti sono i livelli di contaminazione iniziale e caratteristiche dell'alimento quali pH, contenuto di nutrienti e di umidità. In definitiva, anche queste situazioni sono generalmente trattate come problemi di shelf life prodotto-dipendente, ignorando il contributo delle variabili di packaging.

La crescita microbica nel tempo è descritta da curve di tipo sigmoidale, caratterizzate dalle fasi di latenza (o ritardo), di sviluppo esponenziale e stazionaria, come rappresentato schematicamente nella figura 16.5.

Ignorando l'ultima fase, e con una notevole approssimazione, l'andamento della crescita microbica può essere assimilato a una cinetica di primo ordine e questa semplificazione consente di sfruttare il cosiddetto tempo di generazione, vale a dire il tempo necessario affinché il numero di cellule presenti raddoppi, per formulare una semplice quanto approssimata previsione di shelf life.

Indicando infatti come:

N_i = carica iniziale (equivalente a Q_i);

N_{2g} = valore doppio di N_i ;

t_{2g} = tempo di generazione;

K = costante di velocità specifica per una cinetica di primo ordine;

è possibile applicare l'equazione (16.5), scrivendo:

$$t_{2g} = \frac{\ln(N_{2g} / N_i)}{K} \quad (16.17)$$

Poiché il rapporto tra i due valori di N è, per definizione, pari a 2, il suo logaritmo naturale vale sempre 0,693; conoscendo quindi il tempo di generazione, sarà agevole calcolare una K apparente, che potrà essere applicata per risolvere qualsiasi problema di previsione di crescita alla stessa temperatura alla quale è stato stimato il t_{2g} . Supponendo, per esemplificare, che a una data temperatura e per una specie microbica prevalente:

$$\begin{aligned}
 N_i &= 10^2 \\
 N_{s.l.} \text{ (valore limite di crescita microbica)} &= 10^7 \\
 t_{2g} &= 8,5 \text{ h}
 \end{aligned}$$

K si calcola, per la (16.17), pari a $0,693/8,5 = 0,082 \text{ h}^{-1}$

Il tempo di shelf life risulta pertanto pari a:

$$t_{s.l.} = \frac{\ln(10^7 / 10^2)}{K} = \frac{\ln 10^5}{K} = \frac{11,513}{0,082} = 140,4 \text{ h}$$

Molto più accurate di tale approssimazione risultano le descrizioni dell'intera curva di crescita microbica realizzate con modelli cinetici empirici. Uno dei più noti è quello di Gompertz:

$$\log N_t = C_1 + C_2 \exp\{-\exp[-C_3(t - C_4)]\} \quad (16.18)$$

dove N_t rappresenta la conta microbica al tempo t e C_1 , C_2 , C_3 e C_4 sono costanti del sistema considerato (cioè sono diverse per ogni microrganismo e per ogni differente condizione di temperatura), che devono essere stimate sperimentalmente; in altre parole, è necessario costruire preliminarmente una curva di crescita nelle condizioni di interesse e, interpolando i punti con l'equazione (16.18), determinare il valore delle costanti che consentono l'applicazione del modello. Da tale equazione, infatti, si ricavano due importanti parametri di descrizione della cinetica di crescita, che sono il tempo di ritardo (lag time) λ e la velocità specifica di crescita μ , definita come il reciproco del tempo necessario affinché la carica iniziale aumenti di 2,718 volte (il valore dell'esponenziale neperiano "e"):

$$\lambda = C_4 - \frac{1}{C_3} \{1 - \exp[1 - \exp(C_3 C_4)]\} \quad (16.19)$$

$$\mu = \frac{2,303 C_2 C_3}{e} \quad (16.20)$$

Oltre all'equazione di Gompertz, altri modelli di descrizione della crescita microbica sono noti dalla letteratura scientifica ed effettivamente impiegati nelle previsioni di shelf life. Conosciute da molto tempo e utilizzate anche in campi diversi sono per esempio le equazioni logistiche, note anche come modello di Verhulst; più recente è invece il modello di Baranyi e Roberts, particolarmente apprezzato perché consente di valutare la crescita microbica tenendo conto di variazioni dell'ambiente nel quale è condizionato l'alimento. Poiché la trattazione di questi modelli esula dalle finalità di questo capitolo, per eventuali approfondimenti si consiglia di consultare i testi specializzati e gli articoli citati in bibliografia.

16.4 Modelli di previsione del decadimento sensoriale

Accade molto spesso che le modificazioni di importanti attributi sensoriali precedano nel tempo il raggiungimento di livelli di proliferazione microbica inaccettabili e, forse ancora

più frequentemente, che variazioni sensoriali siano percepibili prima che un'analisi chimica convenzionale possa mettere in evidenza una significativa modificazione del prodotto. Va inoltre sottolineato che il decadimento sensoriale è l'unica modificazione che il consumatore può autonomamente rilevare nei prodotti che utilizza e non sorprende quindi la forte attenzione posta sugli aspetti sensoriali, anche negli studi di shelf life. Non vi è dubbio che molte delle modificazioni sensoriali che si registrano nei prodotti alimentari confezionati siano una diretta conseguenza delle prestazioni dei materiali di confezionamento: fenomeni di migrazione positiva o negativa, di permeazione di gas o aromi, di trasmissione luminosa sono molto spesso all'origine di inaccettabili modificazioni sensoriali. A tutt'oggi, però, non esistono modelli previsionali capaci di correlare con precisione le prestazioni dei materiali di packaging con il decadimento sensoriale degli alimenti; per tale ragione l'argomento è trattato in questo capitolo dedicato ai problemi di shelf life prodotto-dipendente. È verosimile che la valutazione delle proprietà sensoriali sia effettuata prevalentemente negli studi di simulazione della shelf life, per stabilire a posteriori la durabilità di un prodotto; tuttavia, come sarà chiaro più avanti, molti progressi sono stati realizzati anche nel campo della modellazione e previsione della shelf life sensoriale.

La moderna analisi sensoriale – sebbene sia nata come fondamentale supporto alle fasi di progettazione e sviluppo dei nuovi prodotti e si sia affermata come indispensabile strumento del controllo della concorrenza e di assicurazione della qualità – oggi riveste una notevole importanza nella determinazione della vita commerciale di molti prodotti e bevande. Sempre più spesso le aziende alimentari si dotano non solo di laboratori chimici e di analisti specializzati, ma anche di sale di assaggio e di giudici addestrati ed esperti. L'analisi sensoriale è stata ufficialmente definita come il metodo scientifico impiegato per evocare, misurare, analizzare e interpretare le percezioni rilevate tramite la vista, l'olfatto, il tatto, il gusto e l'udito. Le risposte delle percezioni sensoriali si traducono facilmente in *attributi sensoriali*, ben definibili e convenientemente misurabili. A titolo d'esempio, il Regolamento CEE 2568/91 descrive metodologie per l'analisi chimica e sensoriale degli oli di oliva e prevede, unitamente alla determinazione dell'acidità libera e del numero di perossidi (classiche analisi chimiche degli oli), la valutazione di tre attributi sensoriali gustativi positivi (*fruttato*, *amaro* e *piccante*) e di diversi attributi negativi. Questi attributi possono ulteriormente dettagliarsi in descrizioni più fini; per esempio, il *fruttato* può essere meglio specificato attraverso la condivisione di definizioni di descrittori e di scale di valutazione, ma in ogni caso corrispondono sempre a importanti indici di qualità (secondo la definizione proposta nel paragrafo 15.3), la cui scelta e quantificazione è parte fondamentale del problema di shelf life. I descrittori sensoriali (o attributi, o proprietà sensoriali) sono valutati quantitativamente e comparati nei cosiddetti test sensoriali, dei quali la tabella 16.1 riporta una sintetica descrizione. Questi test, per il rigore con il quale vengono oggi effettuati, possono competere in precisione, riproducibilità e capacità discriminante con molte analisi strumentali. In genere al fine di studiare la shelf life di un prodotto i primi due tipi di test, cioè quelli discriminanti e quelli descrittivi, sono ritenuti più adeguati e quindi maggiormente utilizzati.

I descrittori sensoriali valutati nei test possono essere agevolmente quantificati sulla base di scale strutturate e confrontati tra diversi prodotti, o diversi tempi di conservazione dello stesso prodotto, per mezzo della valutazione statistica della minima differenza significativa (LSD, *least significant difference*) al livello di probabilità stabilito, in genere del 95%. Quando sono impiegati con fini previsionali della shelf life, i risultati dei test sensoriali vengono elaborati mediante modelli che consentono di stimare l'aumento di probabilità del decadimento sensoriale (PSF% *probability of sensory failure*) in funzione del tempo, consentendo di stabilire una vita commerciale sulla base di un'accettabile probabilità di decadimento per

Tabella 16.1 Breve descrizione dei più diffusi test sensoriali utilizzati nella valutazione dei prodotti alimentari

Test discriminanti	Breve descrizione
Test di coppia (AKA)	Il giudice deve indicare se due campioni sono uguali oppure diversi
Duo-trio	Il giudice deve identificare quale di due campioni è identico a un terzo campione di riferimento
Alternative Forced Choice (2-AFC)	Il giudice deve identificare quale di due campioni presenta intensità maggiore per un dato attributo
A / non-A	Il giudice deve indicare se i campioni presentati sono uguali al campione "A" o al campione "non-A"
Triangolare	Il giudice deve determinare quale di tre campioni (due dei quali sono identici) è diverso
Ordinamento (ranking)	Il giudice deve riordinare una serie di campioni secondo l'intensità crescente o decrescente di un dato attributo
Alternative Forced Choice (3-AFC)	Il giudice deve identificare quale di tre campioni (due dei quali sono identici) presenta intensità maggiore o minore per un dato attributo
2 su 5	Il giudice deve indicare, su cinque campioni, i due diversi dagli altri tre, oppure i due campioni che presentano intensità maggiore o minore per un dato attributo
Soglia	Il giudice deve indicare per ciascun campione di una serie se lo stimolo viene percepito
Test descrittivi	Breve descrizione
Flavor Profile (FP)	I giudici caratterizzano le singole note sensoriali nell'ordine in cui le percepiscono, esprimendone l'intensità su una scala arbitraria
Quantitative Descriptive Analysis (QDA)	Un gruppo di assaggiatori misura l'intensità di ogni attributo definito su una scala strutturata o non strutturata. Gli assaggiatori generano e selezionano gli attributi collettivamente in sedute preliminari
Sensory Spectrum	Un gruppo di assaggiatori misura l'intensità di ogni attributo definito su una scala strutturata. Gli attributi sono selezionati a priori dal panel leader
Free Choice Profile (FCP)	Gli assaggiatori descrivono con parole proprie le caratteristiche sensoriali di un alimento e ne esprimono l'intensità su una scala personale
Test affettivi	Breve descrizione
Focus group (qualitativo)	Un gruppo di 10-12 consumatori discute le caratteristiche di un prodotto valutato collettivamente
Interviste individuali (qualitativo)	Singoli consumatori discutono con il responsabile del test le caratteristiche di un prodotto valutato individualmente
Preferenza a coppia (quantitativo)	Il giudice deve indicare quale di due campioni preferisce in relazione a uno specifico attributo
Ordinamento (ranking quantitativo)	Il giudice deve ordinare un certo numero di campioni secondo la sua preferenza
Scala di valutazione edonistica (quantitativo)	Misura il livello di accettabilità di un prodotto alimentare da parte di una popolazione. I giudici valutano l'accettabilità complessiva mediante una scala edonistica a nove punti

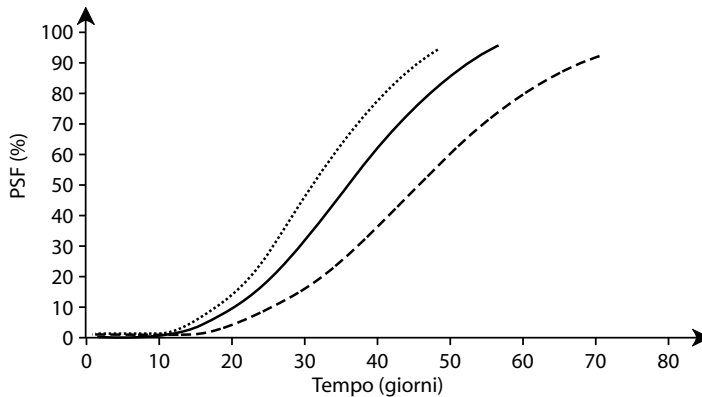


Figura 16.6 Evoluzione della probabilità di decadimento di uno specifico attributo sensoriale, a tre temperature diverse, secondo il modello di Weibull.

uno specifico descrittore: di fatto il parametro PSF esprime la percentuale di prodotto che, entro un determinato tempo, può risultare significativamente diversa da uno standard. Le distribuzioni di probabilità che descrivono meglio questo tipo di evoluzione sono quelle dette di Weibull, che appartengono alle cosiddette *life data analysis* (analisi di sopravvivenza), funzioni statistiche di rappresentazione della probabilità di variazione di dati legati alla vita dei prodotti, non solo alimentari. Sia che questa si misuri in tempo, distanza percorsa o cicli di funzionamento, queste equazioni descrivono adeguatamente il progressivo aumento di probabilità di un decadimento significativo del prodotto. In genere queste funzioni consentono di ottenere stime di vita del prodotto e di rappresentarle graficamente in modo molto utile ed efficace, come proposto nella figura 16.6, che si riferisce alla valutazione di attributi sensoriali di un prodotto conservato a tre differenti temperature.

Esistono diversi modelli detti di Weibull, a uno, due o tre parametri; in alcuni casi, si sono dimostrate idonee anche distribuzioni diverse, come quella cosiddetta normale (di Gauss) o quella lognormale ($\ln[x]$). Per poter applicare con coerenza un modello previsionale di questo tipo, sarà dunque opportuno testare preventivamente la bontà dell'interpolazione di queste diverse equazioni con un set di dati sperimentali per ricavare i necessari parametri da introdurre. La (16.21) è la funzione di distribuzione cumulativa del rischio del modello di Weibull più frequentemente impiegato negli studi di shelf life di alimenti confezionati:

$$F(t) = 1 - e^{-\left(\frac{t}{\alpha}\right)^\beta} \quad (16.21)$$

Da essa si ricava la 16.22 che consente di stimare la probabilità di decadimento sensoriale per un determinato test sensoriale (PSF), in funzione del tempo t .

$$PSF = 100 \left[1 - e^{-\left(\frac{t}{\alpha}\right)^\beta} \right] \quad (16.22)$$

I due parametri α e β che compaiono nella (16.22) derivano dall'elaborazione dei dati raccolti secondo la procedura qui presentata sinteticamente; per ogni approfondimento in mate-

ria, si rinvia ai testi specialistici suggeriti in bibliografia. Il set di dati di base è sempre una tabella a due colonne: nella prima sono riportati i tempi ai quali è stato eseguito il test sensoriale durante la conservazione, nella seconda la significatività della differenza rispetto allo standard di riferimento; nel test la significatività comincia in genere a comparire dopo un certo tempo di shelf life e in modo non continuo fino al termine delle prove. Per l'elaborazione si considerano solo le valutazioni in cui si è riscontrata significatività della differenza, calcolando, solo a questi tempi, il rischio h come reciproco del cosiddetto "ordine inverso" k che, a sua volta, rappresenta la successione dall'ultima prova considerata alla prima che ha fatto registrare la significatività della differenza. Conseguentemente, il rischio ($h = 1/k$) risulta pari a 1 in corrispondenza dell'ultima prova e sempre più basso verso l'inizio della conservazione sperimentale. I rischi così calcolati sono espressi in forma percentuale e cumulata, come è mostrato per esempio nella tabella 16.2. I logaritmi decimali del tempo di conservazione sono posti in funzione del logaritmo decimale del rischio percentuale cumulativo (CH), secondo l'equazione di primo grado:

$$\log(t) = b + a \log(CH) \quad (16.23)$$

Ottenuti dalla regressione lineare dei dati i valori di a e b , da essi si calcolano α e β secondo la (16.24) e la (16.25), per poter poi derivare la (16.22):

$$\alpha = 10^{2a+b} \quad (16.24)$$

$$\beta = 1/\alpha \quad (16.25)$$

Il riarrangiamento della (16.22) nella (16.26), infine, consente di stabilire il tempo entro il quale sarà garantita, per una determinata percentuale di prodotto, la conservazione di uno o più attributi sensoriali al livello iniziale:

$$t = \alpha \left[\ln \left(\frac{100}{100 - PSF} \right) \right]^{\frac{1}{\beta}} \quad (16.26)$$

Tabella 16.2 Set di dati per l'applicazione del modello di Weibull alle analisi sensoriali condotte durante uno studio di shelf life

Tempo (d)	Significatività della differenza	Ordine inverso (k)	Rischio (h)	Rischio percentuale cumulativo (CH)
7	No	-	-	-
14	No	-	-	-
21	No	-	-	-
28	No	-	-	-
35	Sì	7	0,143	14,3
42	No	6	-	-
49	Sì	5	0,200	34,3
56	No	4	-	-
63	Sì	3	0,333	67,6
70	Sì	2	0,5	117,6
77	Sì	1	1	217,6

Al contrario di altri modelli già citati, che verranno proposti in seguito, quello di Weibull consente di mettere a fuoco, più che il tempo di shelf life, la probabilità di danno sensoriale associata a un dato tempo di conservazione. L'interesse si sposta da un limite temporale di garanzia di uno specifico attributo di qualità (cui corrisponde spesso una vera inaccettabilità del prodotto) alla possibilità di definire, in termini probabilistici, il mantenimento di elevati livelli di qualità sensoriale.

16.5 Altri modelli di previsione e modelli non cinetici

Nei casi in cui la shelf life può essere associata strettamente a un problema diffusionale si possono utilmente impiegare modelli che derivano dalle leggi della diffusione (vedi anche il capitolo 4). Fenomeni diffusionali importanti dal punto di vista della shelf life potrebbero riguardare due fasi diverse o due parti differenti dell'alimento: per esempio un caso di migrazione dal materiale di confezionamento oppure la diffusione del vapor d'acqua o del grasso in porzioni diverse di prodotti eterogenei. In questi casi, sono state vantaggiosamente utilizzate forme semplificate della seconda legge di Fick, come quella rappresentata dall'equazione:

$$\frac{m_t}{m_{eq}} = \frac{A\sqrt{Dt}}{V} \quad (16.27)$$

In questa equazione m_t e m_{eq} sono le masse della specie diffondente, rispettivamente, al tempo t e all'equilibrio, A è la superficie di contatto tra le due fasi e D il coefficiente di diffusione della specie presente nel volume V ; è utilizzabile con buona approssimazione solo se il rapporto tra m_t e m_{eq} non è maggiore di 0,6 e la sua applicazione prevede la conoscenza di alcuni dati che non è sempre facile determinare; in ogni caso consente di determinare il tempo di shelf life $t_{s.l.}$ corrispondente a una massa diffusa critica m_c secondo l'equazione:

$$t_{s.l.} = \left(\frac{m_c}{m_{eq}} \frac{V}{A} \right)^2 \frac{1}{D} \quad (16.28)$$

In altre circostanze, alcuni fenomeni di decadimento della qualità, corrispondendo a eventi sostanzialmente indipendenti dalle caratteristiche del packaging (definibili quindi come problemi prodotto-dipendente), possono essere studiati e descritti senza fare riferimento a un dato cinetico, come la velocità di reazione o un coefficiente di diffusione. Si tratta di casi in cui le alterazioni hanno lunghi tempi di induzione e velocità molto alte di sviluppo e nei quali, pertanto, conviene stimare i primi più che le seconde. I fenomeni di irrancidimento, per esempio, possono avere andamenti di questo tipo ma anche altri fenomeni, persino più complessi, possono essere studiati in questo modo, facendo riferimento a situazioni come quella rappresentata nella figura 16.7. Come appare evidente dalla figura, che rappresenta un caso limite di ossidazione di noci sgusciate e macinate, in condizioni di alta temperatura e alta pressione di ossigeno l'evoluzione del consumo di ossigeno diventa molto rapido dopo un caratteristico tempo di induzione. La conoscenza di un tempo di induzione può essere decisamente più utile di qualsiasi dato cinetico poiché, per la velocità che ha il fenomeno una volta innescato, la vita utile del prodotto può considerarsi a esso corrispondente. La descrizione del fenomeno, in questi casi, si riduce a determinare con metodi grafici o matematici il tempo che corrisponde al brusco cambiamento di pendenza, in altre parole il tempo che corrisponde alla massima accelerazione del fenomeno.

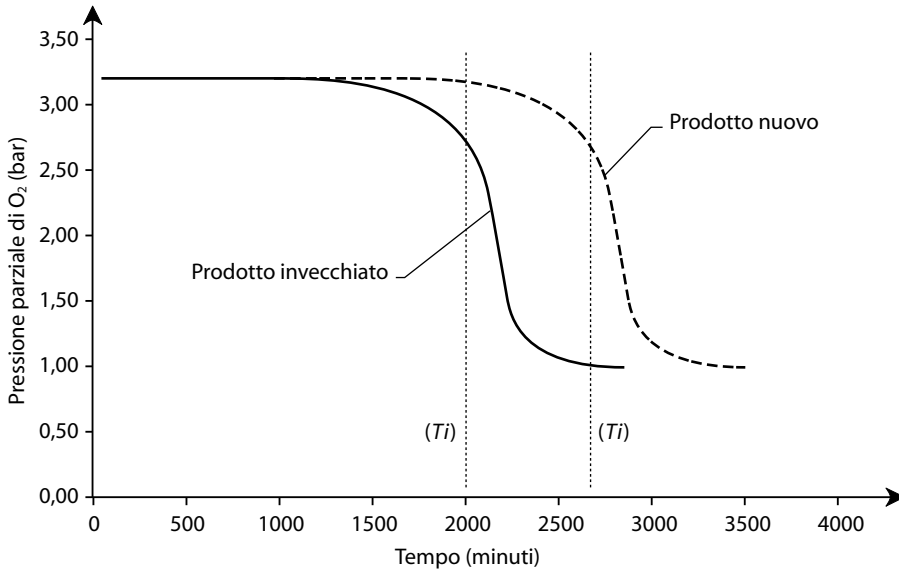


Figura 16.7 Profilo del consumo di ossigeno nel tempo, in condizioni accelerate, di prodotti a diverso grado di invecchiamento (T_i = Tempo di induzione).

16.6 Velocità di reazione, shelf life e temperatura

Quasi tutte le reazioni di decadimento della qualità alimentare sono fortemente influenzate dalla temperatura e la dipendenza della loro velocità dalla temperatura del sistema può essere efficacemente descritta dalla legge di Arrhenius (eq. 4.13):

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

dove:

K = costante di velocità specifica;

K_0 = pre-esponenziale; costante indipendente dalla temperatura, stimabile estrapolando la velocità a temperatura infinitamente alta;

E_a = energia di attivazione (J mol^{-1}), indipendente dalla temperatura;

R = costante dei gas ($8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T = temperatura assoluta (gradi Kelvin).

Secondo questa legge, com'è noto, la costante di velocità aumenta in modo esponenziale al crescere della temperatura, secondo ciò che si definisce "energia di attivazione" della reazione. In forma logaritmica la legge di Arrhenius assume la forma, più familiare è già proposta nel capitolo 4 (eq. 4.15), dell'equazione di una retta nello spazio $\log K$ verso $1/T$ (figura 16.8):

$$\log K = \log K_0 - \left(\frac{E_a}{2,3R}\right) \frac{1}{T}$$

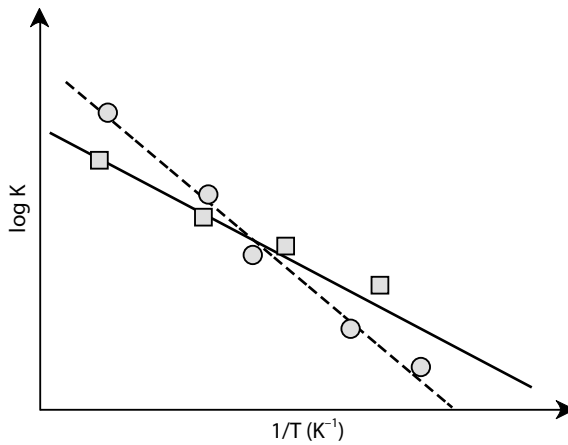


Figura 16.8 Relazione tra velocità di reazione e reciproco della temperatura, secondo la legge di Arrhenius, per due fenomeni con diversa E_a .

Il coefficiente angolare della retta implica l'energia di attivazione ($E_a/2,3R$) e la sua determinazione – possibile conoscendo alcuni valori delle costanti di velocità (K) a diverse temperature – permette quindi di calcolare un parametro di fondamentale importanza che spiega la sensibilità termica della reazione. Quanto più alta è l'energia di attivazione, tanto più alta diventerà la velocità di reazione per un incremento di temperatura e, per lo stesso motivo, tanto più si abbasserà la sua velocità per un decremento di temperatura. Nella tabella 16.3 sono riportati alcuni valori di E_a di fenomeni di potenziale interesse negli studi di shelf life. I fenomeni di imbrunimento non enzimatico e di ossidazione dei lipidi, i cui valori di energia di attivazione sono riportati in tabella, potrebbero corrispondere nella figura 16.8 alle rette individuate, rispettivamente, dai cerchi e dai quadrati. Il primo fenomeno ha un'energia di attivazione più alta e la sua retta di Arrhenius presenta infatti una pendenza maggiore; ciò significa anche che alle temperature più alte (valori di ascissa più bassi) la velocità dell'imbrunimento è maggiore di quella dell'ossidazione; ma al ridursi della temperatura (spostandosi verso valori di ascissa più alti) l'effetto di rallentamento della velocità è più forte e può determinare un'inversione di comportamento: alle temperature più basse l'ossidazione dei lipidi risulta il fenomeno più veloce e quindi più favorito rispetto all'imbrunimento.

In relazione ai problemi di shelf life prodotto-dipendente, ogni considerazione svolta per le costanti di velocità dei fenomeni ha una corrispondenza negli aspetti di durabilità dei pro-

Tabella 16.3 Energia di attivazione di alcuni fenomeni di interesse negli studi di shelf life

Fenomeno	E_a (kJ mol^{-1})
Ossidazione di lipidi	42-105
Reazioni enzimatiche	42-126
Degradazione di vitamine	84-126
Imbrunimento non enzimatico	105-210

dotti. Come si è già sottolineato nel paragrafo 16.2 e come dimostrato dalle equazioni (16.6) e (16.14), la shelf life è inversamente proporzionale alla velocità di reazione:

$$t_{s.l.} \propto \frac{1}{K} \quad (16.29)$$

Ne consegue che la temperatura esercita sulla shelf life effetti che possono essere descritti da una relazione esponenziale analoga a quella introdotta per le K , come mostra l'equazione (16.30), nella quale t_0 è una costante che non ha lo stesso significato di K_0 , e come è rappresentato nella figura 16.9.

$$\log t_{s.l.} = \log t_0 + \frac{E_a}{2,3R} \frac{1}{T} \quad (16.30)$$

Analogamente, i valori di energia di attivazione della tabella 16.3 descrivono la sensibilità termica delle shelf life e dovrebbero guidare la formulazione dei test di conservazione accelerata. In molti casi, tuttavia, si ricorre, con un approccio più empirico, all'impiego di una nozione più elementare e più facilmente determinabile, che corrisponde al cosiddetto fattore Q_{10} , un numero adimensionale – definibile come fattore di accelerazione della costante di velocità per un aumento della temperatura di 10 °C o di 10 K – pari al rapporto tra le due velocità di reazione dello stesso fenomeno a due temperature che differiscono di 10 gradi:

$$Q_{10} = \frac{K_{(T+10)}}{K_{(T)}} \quad (16.31)$$

Anche Q_{10} dipende in modo esponenziale dalla temperatura (essendo il rapporto tra due velocità), secondo l'energia di attivazione della reazione che descrive, e ha dunque valori diversi a seconda dell'intervallo di temperature considerato. La dipendenza dalla temperatura può essere descritta dalle seguenti equazioni:

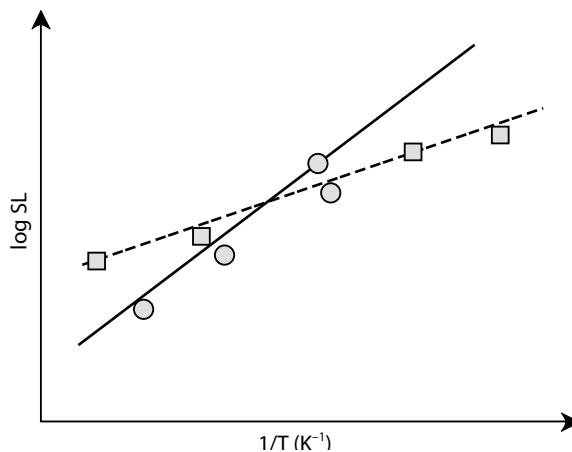


Figura 16.9 Relazione tra la shelf life e il reciproco della temperatura secondo una legge esponenziale analoga alla legge di Arrhenius, per due fenomeni con diversa E_a .

Tabella 16.4 Valori di Q_{10} di alcuni fenomeni di interesse negli studi di shelf life

Fenomeno di decadimento	Q_{10} (rif. 20 °C)
Ossidazione lipidi	1,7-4,1
Reazioni enzimatiche	1,7-3,1
Crescita microbica	3,1-30
Diffusione dell'acqua	0,5-1,7
Distruzione vit. B1	4,3
Distruzione vit. B2	3,8
Distruzione vit. C	3,8
Inattivazione enzimi	>100

$$Q_{10} = \exp\left[\frac{10E_a}{RT(T+10)}\right] \qquad \ln Q_{10} = \frac{10E_a}{RT(T+10)} \qquad (16.32)$$

I valori di Q_{10} riportati nella tabella 16.4 possono considerarsi costanti a 20 ± 10 °C e, per la già sottolineata proporzionalità inversa tra shelf life e velocità, rappresentano sia fattori di accelerazione della velocità dei meccanismi di decadimento della qualità (indicati nella tabella), sia fattori di riduzione della shelf life conseguente, secondo la relazione (16.33) che deriva dalla (16.31) per effetto della (16.29):

$$Q_{10SL} = \frac{SL(T)}{SL(T+10K)} \qquad (16.33)$$

Il fattore Q_{10} può essere calcolato abbastanza agevolmente dalla conoscenza delle velocità di un fenomeno, o delle corrispondenti shelf life, a due temperature che differiscono di 10 °C e rappresenta anche un semplice metodo per calcolare l'energia di attivazione, sulla base della 16.32.

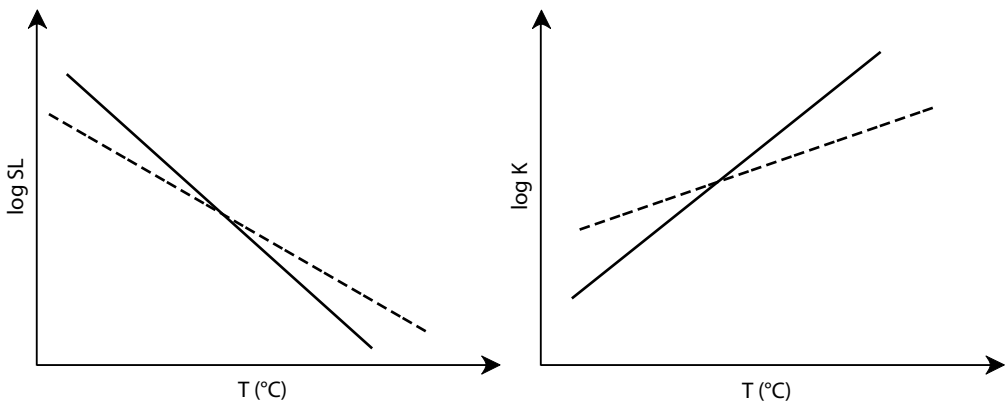


Figura 16.10 Relazioni tra i logaritmi della shelf life e della velocità di reazione e la temperatura espressa in gradi centigradi in un ristretto intervallo di valori di temperatura.

Per intervalli di temperatura non superiori a 30-40 °C, inoltre, a ulteriore semplificazione dei problemi da affrontare, si dimostra matematicamente che le relazioni presentate nelle figure 16.8 e 16.9 possono essere utilizzate anche nella più semplice forma illustrata nella figura 16.10. In questa ammissibile semplificazione, la relazione lineare è descritta tra il logaritmo della shelf life o della velocità di reazione e la temperatura espressa in gradi centigradi; grafici del tipo di quello a sinistra nella figura, sono comunemente indicati come *shelf life plots* e ampiamente utilizzati nella pratica.

16.7 Test di shelf life accelerata

Questi test (ASLT, *accelerated shelf life test*) sono, per definizione, prove di conservazione dei prodotti alimentari confezionati svolte in condizioni tali da renderne più veloce il decadimento qualitativo; consentono di stimare, attraverso opportuni calcoli, il tempo di shelf life nelle condizioni reali e di interesse.

Le condizioni che accelerano il decadimento possono essere ricercate in un'esposizione alla luce (continua e di elevata potenza), a valori di umidità relativa più alti di quelli delle reali condizioni di conservazione e a concentrazioni di ossigeno superiori a quella atmosferica; tuttavia, nella maggior parte dei casi e con specifico riferimento ai problemi di shelf life prodotto-dipendente, corrispondono a conservazioni a temperature più alte di quelle proprie della distribuzione commerciale. Gli opportuni calcoli corrispondono all'applicazione di leggi che mettono in relazione la velocità del fenomeno che si sta considerando con l'intensità del fattore (temperatura, luce, ossigeno, umidità) utilizzato per accelerare il decadimento dell'indice di qualità. Gli ASLT sono ben rappresentati graficamente dalla figura 16.11.

Raccogliendo dati sperimentali relativi alle velocità di reazione o ai tempi di conservazione di un prodotto e grazie alla conoscenza di una relazione che li lega al fattore di accelerazione prescelto (rappresentata nella figura dai segmenti lineari a opposta pendenza), è possibile stimare la velocità del decadimento o la shelf life nelle condizioni di reale interesse. Poi-

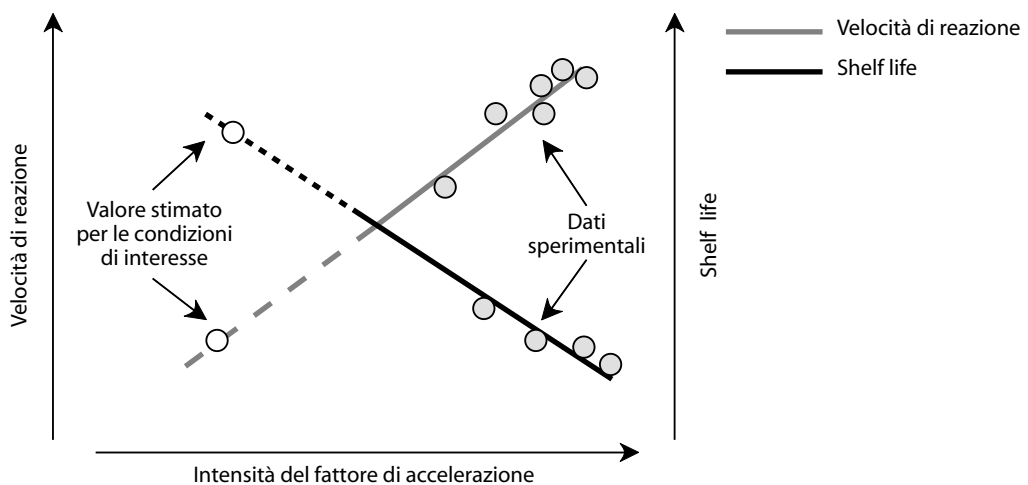


Figura 16.11 Rappresentazione grafica del principio di applicazione dei test di shelf life accelerata.

ché, come detto, nella maggior parte dei casi il fattore impiegato è la temperatura, è la legge di Arrhenius che fornisce la base teorica per risalire al vero tempo di shelf life, dopo aver determinato quello in condizioni accelerate. Conoscendo tutti gli elementi dell'equazione di Arrhenius (K_0 , E_a , R e T) si dispone dei dati necessari per applicare correttamente un test di shelf life accelerata per un aumento di temperatura. Considerando una cinetica di ordine zero e un indice di qualità che diminuisce nel tempo, per esempio, all'equazione (16.6):

$$t_{s.l.} = \frac{Q_i - Q_{\min}}{K}$$

per effetto dell'equazione di Arrhenius:

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

si può sostituire la seguente espressione:

$$t_{s.l.} = \frac{Q_i - Q_{\min}}{K_0 \exp(-E_a / RT)} \quad (16.34)$$

che rappresenta la relazione che lega la shelf life alla temperatura.

In effetti, non è indispensabile conoscere il fattore pre-esponenziale K_0 , ma è sufficiente conoscere l'energia di attivazione del fenomeno e il valore della costante di velocità a una data temperatura (o quello di shelf life) per stimare quello alla temperatura di interesse. Occorre infatti osservare che, per l'equazione

$$\ln K = \ln K_0 - \left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

di fatto equivalente alla precedente che usava i logaritmi decimali, è lecito scrivere

$$\ln K_1 + \frac{E_a}{RT_1} = \ln K_0 = \ln K_2 + \frac{E_a}{RT_2} \quad (16.35)$$

dalla quale, tenendo anche conto della relazione inversa tra velocità e shelf life, derivano le seguenti equazioni:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (16.36)$$

$$\ln t_1 - \ln t_2 = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (16.37)$$

Dalle ultime due equazioni risulta chiaro che conoscendo l'energia di attivazione (E_a) di un fenomeno e il dato di velocità (K_1) o di shelf life (t_1) a una data temperatura (T_1), è possibile risalire alla velocità del fenomeno (K_2) o al tempo di conservazione (t_2) a una temperatura diversa (T_2).

Per stimare con buona approssimazione l'energia di attivazione è opportuno, come si è detto, derivarla dalla pendenza della retta di Arrhenius (figura 16.8) costruita raccogliendo i

valori della velocità del fenomeno ad almeno 4-6 temperature diverse, comprendenti quelle di interesse. In modo più semplice e approssimato, tuttavia, è lecito eseguire l'esperimento (determinazione della velocità o della shelf life) a due temperature che differiscano di 10 °C, per calcolare il Q_{10} e da questo, per la (16.32), stimare l' E_a che permette di applicare correttamente qualsiasi test di shelf life accelerata per effetto della temperatura.

16.8 Shelf life a temperature variabili

I modelli di previsione della shelf life proposti nei paragrafi 16.2 e 16.3 valgono rigorosamente a temperature costanti. Nella maggior parte dei casi reali, tuttavia, la vita commerciale di un alimento non si svolge a temperatura costante, ma piuttosto in un regime di temperature variabili determinate, per esempio, dal ciclo dell'impianto frigorifero o dall'alternanza giorno/notte, che non è comunque difficile registrare accuratamente con strumenti economici e affidabili. Conoscendo la storia termica del prodotto, cioè la relazione tempo-temperatura, è possibile con diverse tecniche prevedere approssimativamente la shelf life anche in queste condizioni. Per una cinetica di ordine zero una soluzione derivata dalla 16.5, di semplice approssimazione, è la seguente:

$$Q_{\min} = Q_i \sum_{n=1}^{n=s.l.} K_n t_n \quad (16.38)$$

dove $\sum_{n=1}^{n=s.l.} K_n t_n$ è la sommatoria dei prodotti delle costanti di velocità a ogni data temperatura media T_m , per l'intervallo di tempo t_n che corrisponde a quella temperatura media. In pratica, rappresentata graficamente la relazione tempo vs temperatura (figura 16.12) la si suddivide in tratti sufficientemente piccoli per stimare le relative temperature medie (T_m).

Dal diagramma di Arrhenius è possibile ricavare le costanti di velocità (K_n) corrispondenti, che si moltiplicano per ciascuno degli intervalli di tempo considerati (t_n); i prodotti $K_n t_n$

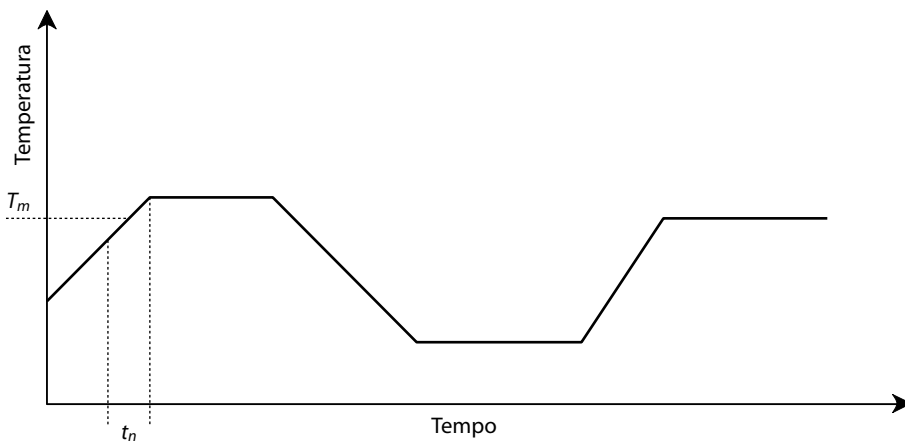


Figura 16.12 Rappresentazione grafica della storia termica di un prodotto per la determinazione della sua shelf life.

dei tratti in cui è stata suddivisa la storia termica si sommano fino al raggiungimento di Q_{\min} , che corrisponde alla fine della shelf life.

16.9 Dipendenza non lineare della velocità di un fenomeno

Considerando processi che coinvolgono sistemi molto eterogenei e biologicamente attivi, come gli alimenti, non è raro verificare una dipendenza non lineare di $\ln K$ da $1/T$; una situazione, in altre parole, in cui la legge di Arrhenius non sembra potersi applicare nella descrizione della relazione che lega la temperatura alla velocità di modificazione di un indice di qualità. È noto che quella di Arrhenius non è l'unica relazione utilizzabile per descrivere gli effetti della temperatura su un fenomeno e diverse altre leggi sono utilizzate in specifici contesti. In ambito microbiologico, per esempio, è largamente impiegata una relazione quadratica (equazione di Belehradek), secondo la quale la radice quadrata del reciproco del lag time della proliferazione microbica (vedi anche par. 16.3) è pari al prodotto di una costante (b_λ) del sistema per la differenza tra la temperatura di interesse e la minima temperatura per uno sviluppo microbico ($T_{\min, \lambda}$), come descritto nell'equazione:

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = b_\lambda (T - T_{\min, \lambda}) \quad (16.39)$$

Le relazioni più note e utilizzate sono comunque state proposte per descrivere la cinetica di reazioni chimiche e si rifanno alla teoria generale dei gas, come nel caso dell'equazione di Arrhenius e di quella di Eyring-Polanyi. In ogni caso, la legge esponenziale di Arrhenius si dimostra un'utile approssimazione in moltissimi casi e quando in uno studio di shelf life si riscontra una dipendenza non lineare della relazione $\ln K$ verso $1/T$, è molto probabile che ciò corrisponda al fatto che nel sistema in studio sono coinvolti più processi, ciascuno con una diversa energia di attivazione e, pertanto, con una diversa sensibilità termica. Nell'esempio

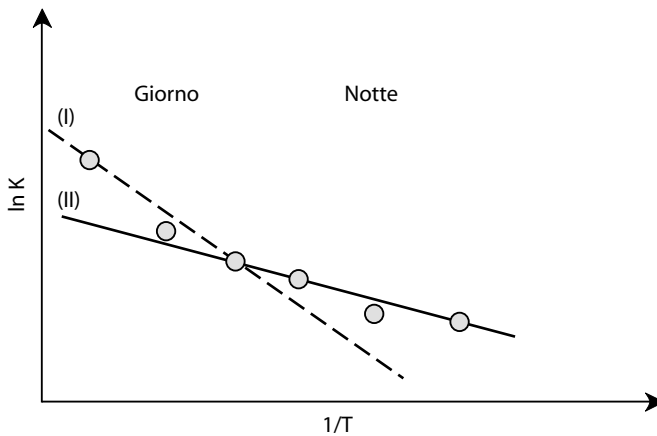


Figura 16.13 Relazione velocità-temperatura in un ampio intervallo di temperatura per un sistema complesso, nel quale sono coinvolti due fenomeni diversi.

della figura 16.13 il decadimento dell'attributo di qualità che si è deciso di misurare dipende da due fenomeni diversi: il primo (I) ha un'energia di attivazione più alta del secondo (II) e alle temperature maggiori (per esempio quelle del giorno) manifesta una notevole velocità, prevalendo sull'altro; il secondo, che ha un'energia di attivazione inferiore (come dimostra la minore inclinazione nel diagramma), risulta prevalere alle temperature più basse.

Gli esercizi di autovalutazione di questo capitolo si trovano a pagina 536

Bibliografia

- Achour M, Mtimet N, Cornelius C et al. (2001) Application of the accelerated shelf life testing method (ASLT) to study the survival rates of freeze-dried Lactococcus starter cultures. *J Chem Technol Biotechnol*, 76(6): 624-628.
- Baranyi J, Roberts TA (1994) A dynamic approach to predicting bacterial growth in food. *Int J Food Microbiol*, 23(3-4): 277-294.
- Evans MG, Polanyi M (1935) Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. *Trans Faraday Soc*, 31: 875.
- Gacula MC Jr, Kubala JJ (1975) Statistical models for shelf life failures. *J Food Sci*, 40(2): 404-409.
- Kilcast D (2000) Sensory evaluation methods for shelf-life assessment. In: Kilcast D, Subramaniam P (eds) *The Stability and Shelf-life of Food*. Woodhead Publishing Limited and CRC Press.
- Labuza TP, Kamman JF (1997) Reaction kinetics and accelerated tests simulation as a function of temperature. In: Saguy IS (ed) *Computer-Aided Techniques in Food Technology*. Marcel Dekker, New York.
- Lee DS, Yam KL, Piergiovanni L (2008) *Food Packaging Science and Technology*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 479-540.
- McMeekin TA, Olley JN, Ross T, Ratkowsky DA (1993) *Predictive Microbiology*. Research Studies Press, Taunton, UK.
- Miquel ME, Carli S, Couzens PJ et al. (2001) Kinetics of the migration of lipids in composite chocolate measured by magnetic resonance imaging. *Food Res Int*, 34(9): 773-781.
- Pagliarini E (2002) *Valutazione sensoriale, aspetti teorici, pratici e metodologici*. Hoepli, Milano.
- Porretta S (2008) *Shelf life degli alimenti*. Chiriotti Editori, Pinerolo.
- Robertson GL (1993) *Food Packaging: Principles and Practice* (2nd ed). Marcel Dekker, New York, pp. 338-378.

Capitolo 17

Shelf life packaging-dipendente

17.1 Introduzione

I problemi di shelf life qui definiti “packaging-dipendente” sono, come anticipato nel capitolo 15, quelli per i quali il mantenimento della qualità alimentare è fortemente influenzato, sia qualitativamente sia quantitativamente, dalle specifiche proprietà degli imballaggi. Sebbene le proprietà che possono condizionare la shelf life siano numerose (per citarne alcune: conducibilità termica, resistenza alle sollecitazioni meccaniche, trasparenza alle radiazioni, inerzia nei confronti dei fenomeni di interazione), in questo testo la trattazione è limitata ai soli problemi legati ai fenomeni diffusionali di permeazione; questo sia perché tali importanti fenomeni determinano le modificazioni più frequenti e più rilevanti, sia perché per essi esistono modelli di previsione e descrizioni teoriche che possono utilmente orientare nella soluzione dei reali problemi di shelf life. Questi problemi di shelf life, inoltre, sono tra i più ricorrenti, poiché sempre più spesso alimenti e bevande vengono confezionati in imballaggi flessibili, quindi intrinsecamente permeabili; da ciò deriva che la probabilità che l’alterazione del prodotto sia legata alla permeazione di gas o di vapori è in questi casi molto alta.

Qualsiasi modello di determinazione della shelf life di un prodotto in confezioni permeabili si basa su un’espressione che descrive il trasferimento di massa dell’aeriforme (gas o vapore) attraverso la superficie permeabile, per effetto di una forza motrice; nel caso in cui la trasmissione che pregiudica la qualità avvenga dall’esterno verso l’interno, tale espressione avrà la forma:

$$\frac{dW}{dt} = \frac{KP}{l} A (P_{\text{out}} - P_{\text{in}}) \quad (17.1)$$

dove:

dW/dt = variazione della quantità di gas o di vapore nell’unità di tempo;

KP = costante di permeabilità;

l = spessore delle pareti;

A = superficie permeabile;

P_{out} = pressione parziale del permeante (gas o vapore) all’esterno della confezione;

P_{in} = pressione parziale del permeante all’interno della confezione.

L’equazione 17.1 deve essere convertita in una forma che tenga conto delle variazioni che subisce nel tempo P_{in} , la concentrazione del permeante all’interno della confezione, che non è certo costante nel tempo ma varia sia per la dinamica del suo accumulo, sia per l’interazio-

ne che può avere con il prodotto. Quando è l'ossigeno a permeare all'interno della confezione dall'aria esterna, si dovrà tenere conto della quantità che il prodotto consuma e della velocità con la quale ciò avviene; se è il vapor d'acqua a entrare nella confezione si dovrà calcolare quanto ne assorbe il prodotto. Questa è la fondamentale differenza rispetto all'analogica espressione presentata nel capitolo 4 per la permeazione degli aeriformi (eq. 4.9) nella quale si assumeva una forza motrice costante determinata dalle condizioni di misura, che prevedevano una differenza costante di pressione parziale tra le due facce del materiale. In quasi tutti i problemi reali di shelf life, invece, la forza motrice del fenomeno diffusivo si modifica nel tempo e tende a ridursi fino ad annullarsi. L'equazione così modificata dovrà poi essere posta in relazione con un valore limite, di ossigeno o di vapor d'acqua, per giungere infine alla determinazione del tempo di shelf life.

In questo capitolo i problemi di shelf life che dipendono da scambi di umidità vengono trattati separatamente da quelli relativi allo scambio di ossigeno (la cui trattazione, in effetti, vale per qualsiasi altro gas), ma saranno premesse alcune questioni generali che riguardano tutti i fenomeni di trasporto attraverso il materiale di confezionamento e che sottolineano le analogie e le differenze esistenti tra i due fondamentali fenomeni di diffusione.

17.2 Problemi di shelf life dipendenti da scambi di ossigeno e da scambi di vapor d'acqua: principali differenze

17.2.1 Pressione parziale esterna

A parità di pressione assoluta, la pressione parziale dell'ossigeno nell'aria ambiente può ritenersi costante. L'ossigeno rappresenta sempre, in volume, circa un quinto del miscuglio gassoso che chiamiamo atmosfera, per la precisione il 20,9%; la pressione parziale dell'ossigeno è quindi pari a circa 1/5 della pressione assoluta dell'aria. Il valore della pressione assoluta dell'atmosfera può variare in funzione della temperatura, dell'umidità assoluta e dell'altitudine rispetto al livello del mare. Il valore a livello del mare si assume pari a una atmosfera (1,013 bar o 101,32 kPa) e sono considerate normali le variazioni stagionali comprese tra 0,960 e 1,040 bar; in altre parole sono considerate normali escursioni del $\pm 10\%$. Di maggiore entità sono le variazioni del valore di pressione assoluta che si osservano per ef-

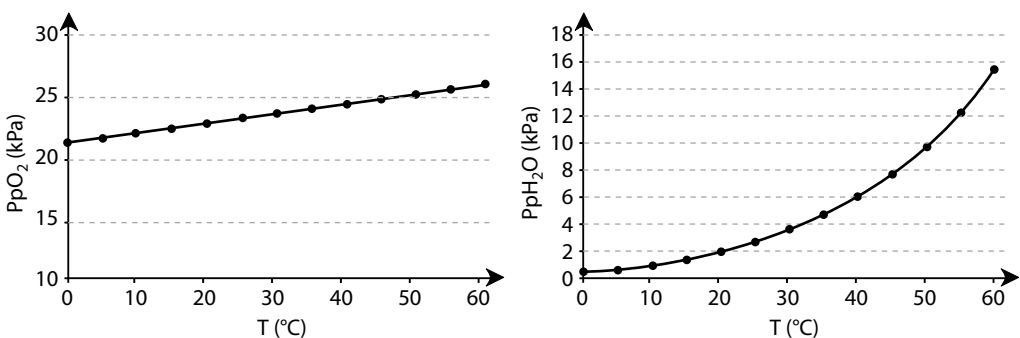


Figura 17.1 Effetto della temperatura sulla pressione parziale dell'ossigeno (a sinistra) e del vapor d'acqua saturo (100% di umidità relativa) assumendo un volume costante.

fetto dell'altitudine e che arrivano al 20-25% per dislivelli di 2000 metri. In definitiva, comunque, negli studi di shelf life la pressione parziale dell'ossigeno all'esterno della confezione è convenzionalmente (e con buona approssimazione) ritenuta costante e pari a 0,212 bar (il 20,9% di 1,013 bar).

L'umidità relativa dell'ambiente, concettualmente equivalente al dato di pressione parziale, è invece molto più variabile. Influenzata dalla temperatura e dalla ventilazione, l'umidità relativa degli ambienti in cui sono conservati i prodotti alimentari può variare tra il 30 e il 100% e, come è già stato sottolineato (par. 4.1.5), la temperatura ha un effetto esponenziale sulla pressione del vapor d'acqua. A 5 °C il 100% di umidità relativa corrisponde a una pressione del vapor d'acqua pari a circa 9 mbar, ma a 30 °C corrisponde a 42 mbar. Non è quindi possibile non tenere conto delle variazioni dell'umidità relativa e nei calcoli di shelf life è indispensabile conoscere il valore della pressione del vapore d'acqua all'esterno della confezione.

17.2.2 Livello critico

Un'ulteriore e fondamentale differenza tra i problemi di shelf life che riguardano l'ossigeno e quelli che riguardano il vapor d'acqua, è relativa alla massa di aeriforme che determina il raggiungimento della fine della vita commerciale. Le variazioni di contenuto umido che possono determinare una modificazione inaccettabile di qualità di un prodotto, specie quando tale modificazione riguarda la consistenza o la morbidezza, si misurano in unità percentuali. Un prodotto da forno secco, per esempio, può considerarsi inaccettabile quando il suo contenuto di umidità passa dal 5% all'8-10%: una variazione notevole quindi, di qualche grammo per 100 g di prodotto, che è relativamente facile misurare con grande precisione, per esempio con una comune bilancia. Le quantità di ossigeno che possono determinare la fine della shelf life di un alimento si misurano invece in ppm, quindi in mg per kg di prodotto (o µg/g), come mostra la tabella 17.1. I problemi di shelf life che dipendono da scambi di ossigeno sono inevitabilmente caratterizzati da una imprecisione più elevata, per le modeste quantità da determinare, e da maggiori difficoltà legate alle tecniche che si devono utilizzare per misurare l'ossigeno presente in un alimento o da questo consumato.

17.2.3 Materiali barriera

Quando la shelf life è determinata dalla trasmissione di aeriformi, le proprietà di barriera dei materiali di confezionamento rappresentano una caratteristica fondamentale. Come già sot-

Tabella 17.1 Valori critici* di ossigeno e contenuto umido per diversi alimenti

Alimento	Ossigeno tollerato ($\mu\text{g O}_2 \text{g}^{-1}$)	Acqua tollerata (%)
Birra, vino	1-5	-3
Latte UHT	1-8	-3
Salse	1-5	-3
Succhi di frutta, soft drinks	10-40	-3
Marmellate	50-200	-3
Alimenti essiccati	5-15	+1-3
Snacks	5-15	+5
Oli, grassi, condimenti	50-200	+10

* Da fonti diverse

tolineato nel paragrafo 9.4, le permeabilità all'ossigeno e al vapor d'acqua dei materiali polimerici sono spesso antitetiche e nei materiali nei quali è bassa la prima quasi sempre è alta la seconda. Altre caratteristiche distintive sono, inoltre, la disponibilità e il costo dei materiali barriera. Infatti, se è relativamente facile ed economico reperire materiali plastici barriera al vapor d'acqua (tutte le poliolefine lo sono egregiamente), lo stesso non si può dire per quelli barriera all'ossigeno. Questi ultimi sono in genere piuttosto costosi (molto più delle poliolefine) e spesso presentano altre criticità, come la sensibilità all'umidità (propria del PVOH, di molte poliammidi e dei copolimeri EVOH), che fa aumentare fortemente la permeabilità ai gas e la tossicità dei monomeri che costituiscono alcuni di essi, come il monomero del PVDC.

17.3 Ruolo della geometria del packaging

In qualsiasi problema di shelf life legato a fenomeni di diffusione la geometria del contenitore può avere notevole influenza, poiché condiziona il rapporto superficie/volume. La superficie permeabile, ovviamente, regola la quantità di aeriforme che permea e quanto più piccolo è il suo valore per unità di prodotto contenuto, tanto più estesa potrà risultare la shelf life. Il rapporto superficie/volume, indicato anche come *rapporto di forma*, varia in relazione alla forma e alla dimensione dell'imballaggio. Considerando l'effetto della forma del contenitore si osserva che quanto più esso è simmetrico (quanto più si avvicina a una sfera), tanto più sarà minimizzato il rapporto di forma. Nell'esempio della figura 17.2 i due contenitori ideali racchiudono lo stesso volume (1000 mL), ma la superficie della forma più simmetrica (il cubo) è meno della metà di quella esposta dalla forma allungata (parallelepipedo).

Questo, in altre parole, significa che se la shelf life del prodotto contenuto dipende esclusivamente dalla quantità di un aeriforme che permea attraverso la confezione, la vita commerciale garantita dall'imballaggio cubico potrebbe essere doppia di quella dell'altro.

Anche la dimensione del contenitore può influenzare notevolmente il rapporto di forma. Aumentando la dimensione dell'imballaggio crescono sia il volume sia la superficie, ma mentre il primo aumenta secondo una funzione cubica (essendo il volume la terza potenza di una lunghezza), la seconda cresce secondo una funzione quadratica e il rapporto superficie/

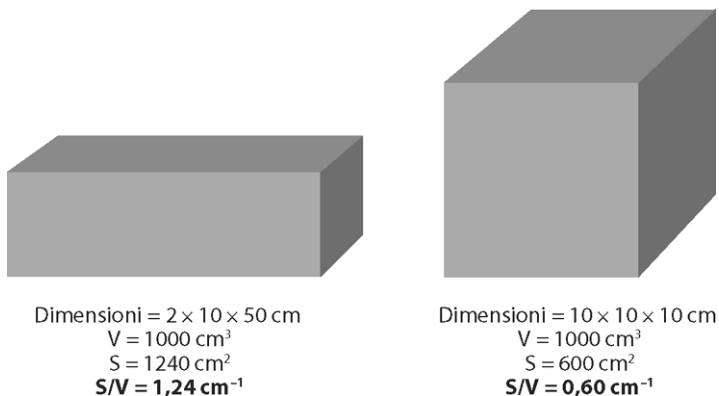


Figura 17.2 Effetto della forma sul rapporto superficie/volume.

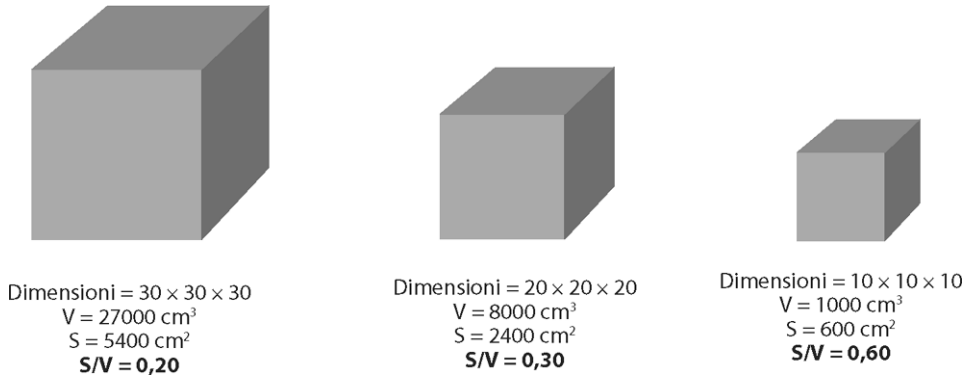


Figura 17.3 Effetto delle dimensioni sul rapporto superficie/volume.

volume, di conseguenza, si riduce al crescere delle dimensioni. Questa situazione è rappresentata nella figura 17.3, che dimostra, in definitiva, come lo stesso alimento confezionato in “monoporzione” e in “formato famiglia” non potrà avere la stessa shelf life, se si utilizza lo stesso materiale di confezionamento e se la sua stabilità è legata esclusivamente a un fenomeno di permeazione.

17.4 Ruolo dello spazio di testa

In relazione ai fenomeni di trasmissione di aeriformi e alla loro importanza per la shelf life dei prodotti confezionati, una variabile di packaging molto importante e poco conosciuta è il volume della confezione non occupato dall'alimento. Questa grandezza, che è facilmente regolabile in fase di progettazione dell'imballaggio, è indicata anche come spazio di testa (*head space*, HS) o utilizzando la sigla UFV (*unfilled volume*).

Effettivamente il volume che deve interessare non è solo quello alla sommità della confezione (il vero e proprio spazio di testa) ma anche quello, meno visibile, corrispondente all'aria o all'atmosfera interna al prodotto e che per prodotti lievitati, in pezzi o granulari può essere anche assai rilevante.

L'importanza di questo parametro negli studi di shelf life è dovuta al fatto che un ridotto UFV si associa a rapide variazioni della concentrazione dell'aeriforme permeante, che possono comportare conseguenze sulla conservabilità del prodotto, mentre un alto volume libero può rappresentare una sorta di protezione rispetto a ciò che permea dall'esterno della confezione, sia perché ne determina una forte diluizione sia perché rappresenta una sufficiente riserva dell'atmosfera protettiva posta all'interno della confezione per stabilizzare l'alimento. Questa situazione è rappresentata nella figura 17.4, che pone a confronto due confezioni contenenti un alimento sensibile all'ossidazione che differiscono solo per il grado di riempimento, quindi per lo spazio di testa disponibile. Supponendo un'atmosfera priva di ossigeno e presente con volumi diversi nelle due soluzioni di packaging proposte, è evidente che l'ossigeno che permea dall'esterno in uguale quantità nei due casi (uguale permeabilità e uguale superficie permeabile), determinerà più rapidamente concentrazioni elevate nella confezione B che contiene un volume inferiore di gas.

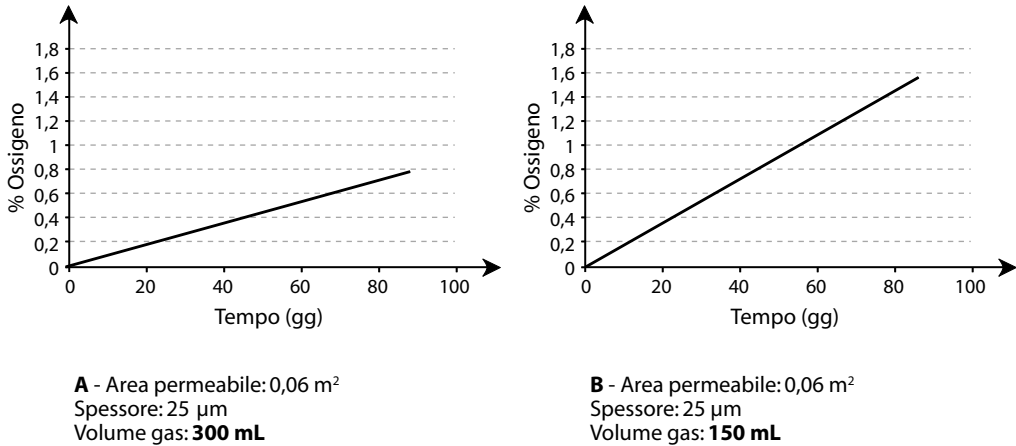


Figura 17.4 Effetto della volume libero, non occupato dall'alimento, sulla velocità di variazione della concentrazione dei gas.

Il volume non occupato dall'alimento è predeterminabile in fase di progettazione del packaging solo nel caso di imballaggi rigidi o semirigidi di forma costante, contenenti liquidi o prodotti densi e omogenei, stabilendo il livello di riempimento; in questi casi, inoltre, una misura a posteriori del volume, dopo il confezionamento, è sempre possibile misurando le tre dimensioni dello spazio libero sopra il prodotto. Per gli imballaggi flessibili questa possibilità è molto più remota e la determinazione dell'UFV può essere problematica, anche perché nel corso della shelf life può modificarsi per effetto delle interazioni del prodotto con i gas presenti (assorbimenti, respirazione, reazioni chimiche ecc.) e per variazioni di pressione o di temperatura.

Queste ultime variazioni di volume possono essere agevolmente calcolate sulla base delle leggi dei gas, assumendo l'atmosfera interna come costituita da gas ideali e la pressione assoluta dell'atmosfera interna dell'imballaggio sempre in equilibrio con quella esterna.

Definendo:

V_0 , P_0 e T_0 = rispettivamente il volume (UFV), la pressione assoluta e la temperatura assoluta (in gradi Kelvin) al momento del confezionamento;

V , P e T = rispettivamente il volume (UFV), la pressione assoluta e la temperatura assoluta (in gradi Kelvin) a un dato momento della shelf life;

g e R = rispettivamente la costante di accelerazione di gravità ($9,81 \text{ m s}^{-2}$) e quella generale dei gas ($278 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$);

Z = la quota di altitudine in metri;

dalle leggi dei gas possono ricavarsi le seguenti utili espressioni:

$$\frac{P_0}{P} = \frac{V}{V_0} \quad (17.2)$$

L'equazione 17.2 consente di ricavare il volume V determinato in condizioni isoterme da una variazione di pressione. Se è legata a una variazione di altitudine, la variazione di pressione può essere prevista dalla relazione:

$$P = P_0 \exp\left(-g \frac{Z}{R} \frac{1}{T}\right) \quad (17.3)$$

dove P_0 rappresenta la pressione assoluta a quota zero. A pressione costante, una variazione di temperatura condurrà alla variazione di volume descritta dall'equazione:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0} \quad (17.4)$$

Non avendo nozione dell'UFV al momento del confezionamento o non conoscendo i meccanismi della sua variazione, può essere conveniente una sua misurazione sperimentale, anche ripetutamente durante la shelf life. Il volume non occupato dall'alimento può essere misurato con tecniche sia distruttive sia non distruttive, che vengono qui brevemente descritte.

Metodo distruttivo La confezione viene aperta sotto il livello dell'acqua contenuta in una vasca, provvedendo a raccogliere e a misurare in un cilindro graduato, capovolto e a sua volta pieno d'acqua, il volume dell'atmosfera che fuoriesce spontaneamente (figura 17.5).

Metodo non distruttivo Il metodo si basa sulla legge di Boyle ($PV = K$) e richiede l'applicazione di diversi livelli di depressione, realizzati in una campana piena d'acqua e contenente la confezione da testare. L'espansione dell'atmosfera contenuta all'interno dell'imballaggio flessibile si traduce nell'innalzamento di una colonna d'acqua all'interno di una buretta graduata innestata sulla campana. Dalle misurazioni di volume e pressione, a differenti livelli di depressione, è possibile determinare l'UFV senza danneggiare la confezione.

Definendo:

V_a = volume dell'atmosfera nella confezione a pressione atmosferica (UFV);

V_1 = volume dell'atmosfera alla pressione P_1 e V_2 = volume dell'atmosfera a pressione P_2 ;

si ha che:

ΔV_1 (variazione di volume letta in seguito all'innalzamento del liquido nella buretta dopo l'espansione a P_1) = $V_1 - V_a$;

ΔV_2 (variazione di volume letta in seguito all'innalzamento del liquido nella buretta dopo l'espansione a P_2) = $V_2 - V_1$.

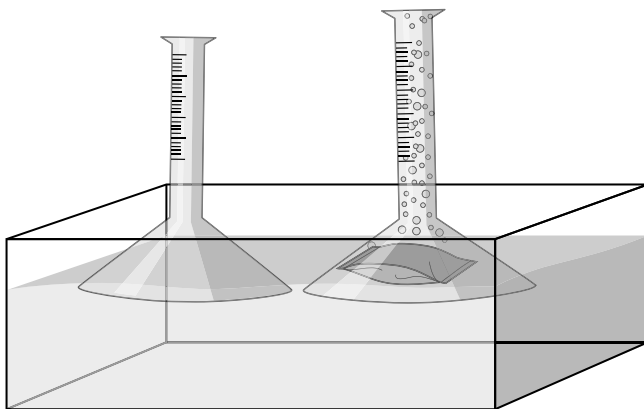


Figura 17.5 Metodo distruttivo per la determinazione dell'UFV.

Pertanto, per la legge di Boyle:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

ma $V_2 = \Delta V_2 + V_1$, per cui si potrà scrivere:

$$P_1 V_1 = P_2 (\Delta V_2 + V_1)$$

e continuare così:

$$P_1 V_1 = P_2 \Delta V_2 + P_2 V_1$$

$$P_1 V_1 - P_2 V_1 = P_2 \Delta V_2$$

$$V_1 (P_1 - P_2) = P_2 \Delta V_2$$

$$V_1 = P_2 \Delta V_2 / (P_1 - P_2)$$

essendo $V_1 = \Delta V_1 + V_a$, la precedente espressione si può scrivere anche:

$$\Delta V_1 + V_a = P_2 \Delta V_2 / (P_1 - P_2)$$

da cui deriva che:

$$V_a = \frac{P_2 \Delta V_2 - \Delta V_1}{P_1 - P_2} \quad (17.5)$$

Dunque con almeno due misure della pressione assoluta e delle differenze di volume conseguenti è possibile calcolare l'UFV originale. Una possibile attrezzatura per applicare il metodo non distruttivo è presentata nella figura 17.6.

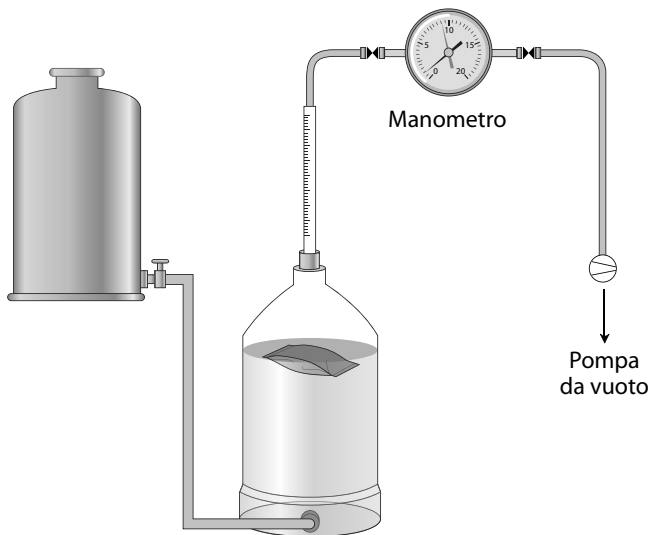


Figura 17.6 Rappresentazione schematica del metodo non distruttivo per la determinazione dello spazio di testa.

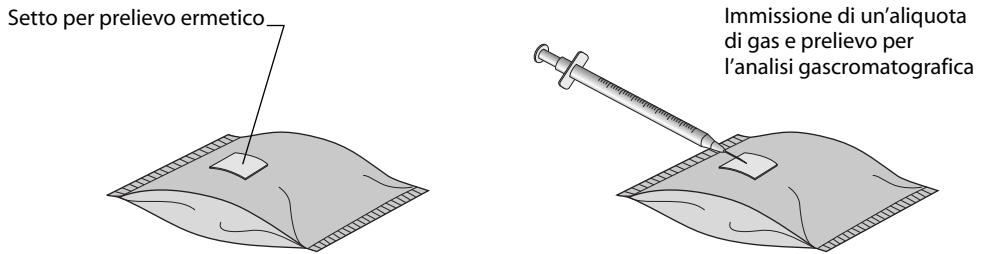


Figura 17.7 Rappresentazione schematica del metodo della diluizione della CO_2 per la determinazione dell'UFV.

Metodo della diluizione della CO_2 In questo caso è necessario che l'atmosfera interna non contenga anidride carbonica e che il prodotto presente non la sciogla. Si procede introducendo nella confezione, attraverso un apposito setto, un volume noto di CO_2 ; dopo aver atteso un adeguato tempo di equilibrio, si preleva un'aliquota dell'atmosfera interna (figura 17.7) e si misura la concentrazione di CO_2 per via gascromatografica. Dalla percentuale di CO_2 che restituisce l'analisi si risale facilmente al volume complessivo di atmosfera. Se, per esempio, l'analisi di 100 μL porta a determinare una percentuale di CO_2 pari allo 0,10%, allora

$$100 (\mu\text{L}) : \text{UFV}(\mu\text{L}) = 0,10(\%) : 100 (\%)$$

17.5 Finestre di Oswin

Poiché i fenomeni di diffusione dell'ossigeno e del vapor d'acqua sono certamente i più rilevanti nello studio della shelf life di un prodotto confezionato in imballaggi flessibili, può risultare utile considerare insieme le caratteristiche di permeabilità a ossigeno e vapor d'acqua nelle cosiddette "finestre di Oswin", che prendono il nome dallo scienziato inglese Charles R. Oswin che le propose nel 1946. Nelle figure indicate come finestre di Oswin sono rappresentate le zone di permeabilità consigliate per la migliore conservazione degli alimenti. Esse rappresentano in pratica dei diagrammi dove sono delimitati alcuni valori corrispondenti alle condizioni di massima estensione della conservabilità di un prodotto; sono riportate in scala logaritmica, in ordinata, la resistenza al passaggio del vapor d'acqua e, in ascissa, la resistenza alla permeazione dell'ossigeno; diagrammi così concepiti sono già stati proposti nella figura 9.12 a proposito di materiali compositi. L'utilizzo delle finestre di Oswin consiste nel sovrapporre le figure a un analogo diagramma nel quale sono riportate le caratteristiche di trasmissione dei diversi materiali, in tal modo è possibile, in teoria, individuare, per ciascun alimento, le prestazioni di barriera richieste al materiale di confezionamento. Più che una reale utilità pratica, queste figure hanno il considerevole pregio di mettere in evidenza la complessità dei problemi di shelf life che dipendono dalle permeabilità a ossigeno e vapor d'acqua del packaging, che sono i casi più ricorrenti di ciò che si intende per shelf life packaging-dipendente.

Nella figura 17.8 è proposta, a titolo d'esempio, la finestra relativa a un prodotto da forno secco e ricco di grassi. Le zone grigie rappresentano quelle corrispondenti a valori inadeguati delle permeabilità e dimostrano che le poliammidi, che hanno alti valori di resistenza

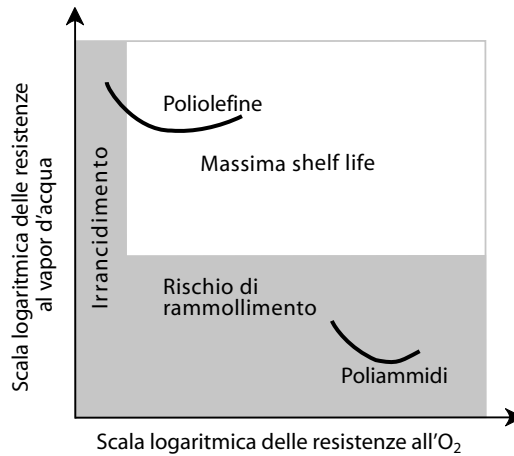


Figura 17.8 Finestra di Oswin per biscotto secco e a elevato contenuto di grassi.

all'ossigeno ma bassi al vapor d'acqua, conducono velocemente il prodotto a una inaccettabile perdita di consistenza (rischio di rammollimento), mentre alcune poliolefine, con alti valori di resistenza al passaggio dell'umidità e con sufficiente resistenza all'ossigeno (alti valori di ordinata e discreti valori di ascissa), consentono di evitare l'irrancidimento e soprattutto di preservare la consistenza del prodotto secco. È da notare che le coordinate di resistenza dei diversi materiali sono riportate non in forma puntuale ma come segmenti per rappresentare la variabilità che è possibile riscontrare nella stessa categoria di polimeri. Nelle finestre della figura 17.9 sono presentati, con la simbologia delle finestre di Oswin, altri due complessi problemi di shelf life che possono dipendere dall'imballaggio. Il caso a sinistra,

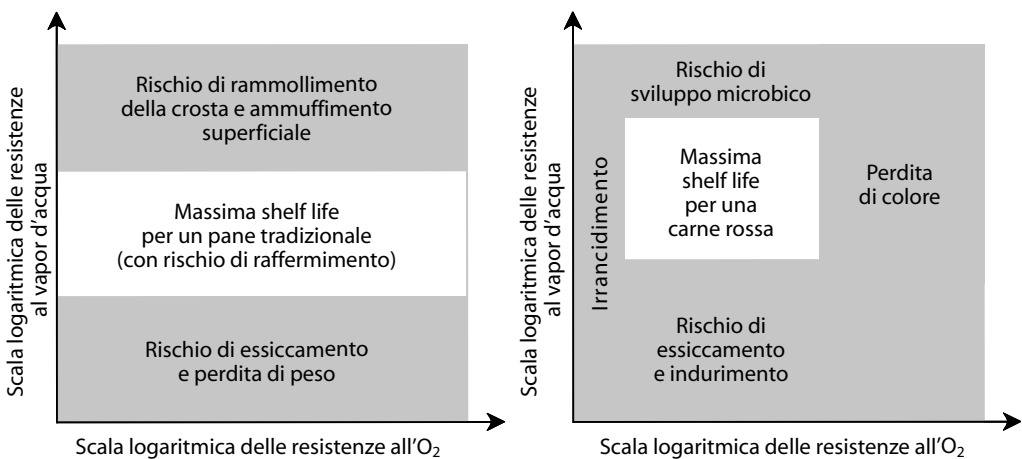


Figura 17.9 Finestre di Oswin per pane a crosta croccante e per carne fresca rossa.

quello del pane tradizionale a crosta croccante, indica che non è rilevante la permeabilità all'ossigeno (nessuna zona ombreggiata per i valori di ascissa) ma solo quella al vapor d'acqua; tuttavia, tanto le zone che corrispondono a valori di alte resistenze al vapor d'acqua, quanto quelle delle più basse resistenze possono influenzare negativamente la conservabilità del prodotto, anche se per ragioni diverse. La figura a sinistra evidenzia anche che il problema del raffermimento del pane non può essere risolto con scelte di packaging e il suo rischio compare infatti nell'area di massima estensione della shelf life. Nella figura a destra è presentata la situazione ancora più complessa propria della carne fresca rossa. Per questo prodotto sono critici anche i valori di resistenza all'ossigeno e, anche in questo caso, sia i valori elevati sia quelli bassi delle due scale conducono, attraverso meccanismi diversi, alla degradazione del prodotto.

17.6 Modelli di previsione della shelf life dipendente dagli scambi di umidità

Le conseguenze di uno scambio di umidità tra il microambiente della confezione e il macroambiente esterno sono sempre molto importanti per la conservazione della qualità di un prodotto, sia che corrispondano a una diminuzione del contenuto umido del prodotto sia che, al contrario, ne comportino un'idratazione. Tutte le reazioni chimiche ed enzimatiche, come pure la possibilità di vita e di moltiplicazione dei microrganismi, sono condizionate dall'umidità del prodotto, come dimostrano bene la figura 17.10 e la tabella 17.2. Come appare dalla figura, la velocità delle modificazioni – chimiche o biologiche – che interessano la qualità alimentare è funzione dell'*attività dell'acqua* (a_w) o *disponibilità d'acqua*, definita come rapporto tra la pressione (o tensione) di vapore dell'acqua nell'alimento (WVP) e quella dell'acqua pura alla stessa temperatura cui si trova il prodotto (WVP_0):

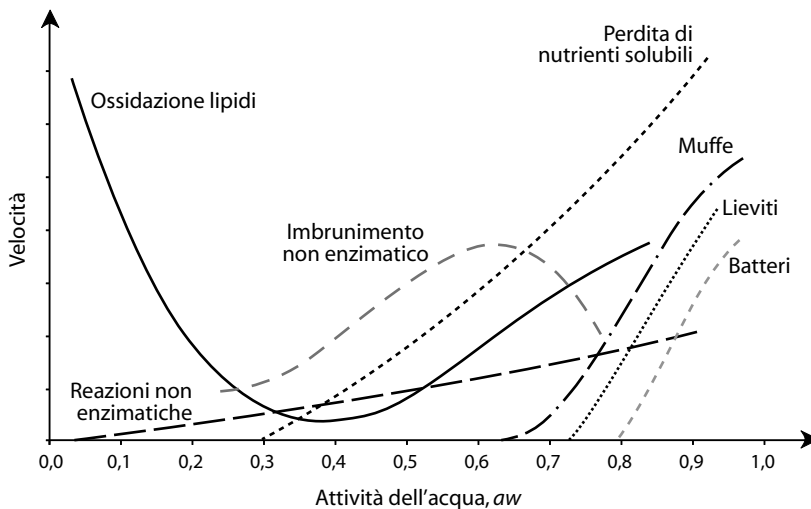


Figura 17.10 Influenza dell'attività dell'acqua (a_w) sulla velocità di alcuni fenomeni di decadimento della qualità.

Tabella 17.2 Valori critici di attività dell'acqua per la proliferazione di diverse categorie di microrganismi

Microrganismo	aw limite
Batteri	0,90
Lieviti	0,85
Muffe	0,80
Batteri alofili	0,75
Muffe xerofile	0,65
Lieviti saccarofili	0,60

$$aw = \frac{WVP}{WVP_0} = \frac{\%ERH}{100} \quad (17.6)$$

Con notazione diversa, ma equivalente, si definisce questa grandezza anche *umidità relativa di equilibrio* (URE oppure ERH, *equilibrium relative humidity*), ovvero l'umidità relativa percentuale dell'ambiente in equilibrio con l'alimento il quale, quindi, non scambia (né perdendo, né acquistando) umidità con l'ambiente circostante. Se due fasi distinte non scambiano acqua ciò significa che quella in esse contenuta si trova allo stesso potenziale chimico, allo stesso livello di energia, che è appunto quanto esprime la notazione "attività dell'acqua". La conoscenza dell'*aw* ha, negli scambi di umidità, la stessa importanza che ha la conoscenza della temperatura negli scambi di calore: non è il contenuto termico dei corpi che stabilisce il senso e l'entità degli scambi di calore, ma la loro temperatura (la disponibilità di calore), così come non è il contenuto umido ma l'attività dell'acqua che ci informa sulla direzione e sull'entità degli scambi di umidità.

L'intervallo possibile per i valori di *aw* è compreso tra 0 e 1 (0 e 100 per URE). Un valore pari o molto prossimo a 1 significa che la pressione parziale del vapore nel mezzo considerato è pari o molto vicina a quella dell'acqua pura, in altre parole l'acqua è in forma libera, poco legata. Quanto più il valore di *aw* si allontana dall'unità e si avvicina allo zero, tanto più l'acqua risulta poco disponibile (la sua tensione di vapore è molto ridotta) ed è fortemente legata, come si dice con espressione non sempre appropriata. Le caratteristiche degli alimenti, e in particolare la loro composizione, condizionano la disponibilità dell'acqua, de-

Tabella 17.3 Valori tipici di attività dell'acqua per alcune categorie di alimenti

aw	Alimenti
1,00 – 0,95	Ortofrutta, carne, pesce, latte, mollica di pane; fino al 40% di zucchero o 7% di sale
0,95 – 0,91	Alcuni formaggi, prosciutto, succhi concentrati; fino al 55% di zucchero o 12% di sale
0,91 – 0,87	Salami, lievitati da forno, formaggi duri, margarina; fino al 65% di zucchero o 15% di sale
0,87 – 0,80	Latte condensato, sciroppi, cioccolato, riso, farina
0,80 – 0,75	Marmellate, gelatine
0,75 – 0,65	Torrone, caramelle, gelatine, zucchero di canna, noci, frutta secca
0,65 – 0,60	Frutta secca con 15-20% di acqua, miele, caramelle
0,50 – 0,20	Pasta secca, spezie, uovo in polvere, cracker, crosta del pane, corn flake, latte in polvere

terminando la loro umidità relativa di equilibrio. I soluti presenti in soluzione limitano la tensione di vapore, interferendo con l'evaporazione, attraverso i cosiddetti effetti colligativi; i fenomeni capillari e le interazioni di superficie (forze dipolo, legami idrogeno e legami secondari in genere) possono modificare la disponibilità dell'acqua presente in un alimento. Ne consegue che, in modo quasi indipendente dal contenuto umido, ogni alimento ha una sua specifica umidità relativa di equilibrio, come mostra la tabella 17.3.

Per contenuto umido (m) si intende la quantità di acqua presente in un prodotto rapportata al contenuto di sostanza secca ($\text{g H}_2\text{O/g ss}$); nel corso della shelf life il contenuto di sostanza secca (ss) di norma non varia, mentre il contenuto di umidità può variare considerevolmente.

La relazione tra contenuto umido e attività dell'acqua (m vs a_w) non è lineare; non è detto cioè che a una variazione di contenuto umido per idratazione o essiccamento corrisponda, in forma direttamente proporzionale, un'equivalente variazione di attività dell'acqua. La relazione tra le due grandezze è tipica per ogni prodotto, viene misurata a temperatura costante ed è definita *isoterma di adsorbimento* o di *desorbimento*, poiché non è detto che abbia la stessa forma, considerando il fenomeno di assunzione o di perdita di contenuto umido. Nella figura 17.11 sono rappresentate tre classiche isoterme di adsorbimento, relative ai prodotti che assorbono grandi quantità di umidità variando poco o nulla la loro attività dell'acqua (detti antiagglomeranti), ai prodotti che variano l' a_w anche per piccole quantità di acqua assorbita (comportamento tipico di molte sostanze saline e cristalline) e ai numerosi alimenti che assorbono acqua e variano la loro a_w con andamento sigmoidale. Le quantità assorbite con modeste variazioni di a_w (ai bassi valori di ascissa) sono impegnate in legami secondari e interazioni ioniche, quelle che corrispondono ai più alti valori di attività dell'acqua sono in relazione con variazioni di acqua libera.

Le isoterme sono strumenti essenziali per la soluzione dei problemi di shelf life e una previsione attendibile della shelf life di un prodotto confezionato in materiali permeabili e sensibile agli scambi di umidità non può prescindere da una preventiva conoscenza di queste funzioni m vs a_w .

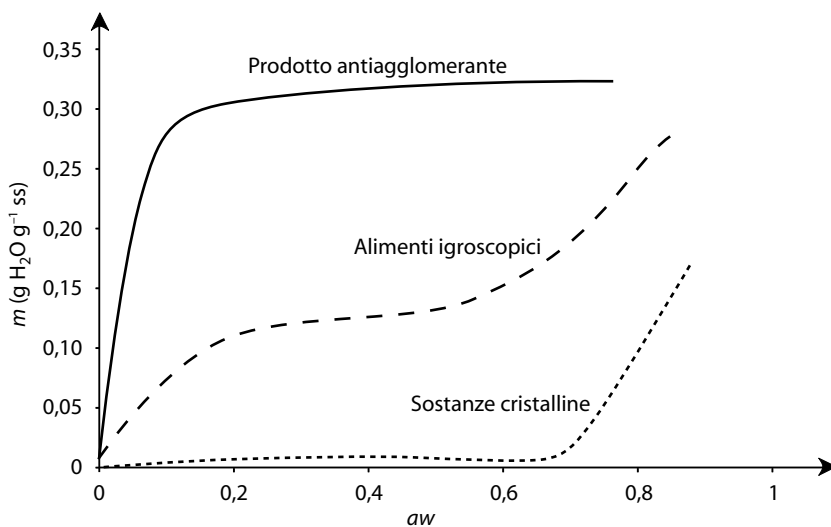


Figura 17.11 Esempi di isoterme di adsorbimento.

Si può osservare l'isoterma considerando che sull'ordinata sia riportata la variazione di un attributo di qualità dell'alimento facilmente determinabile e molto importante per la sua qualità (il contenuto umido), mentre sull'ascissa si veda variare l'umidità relativa del prodotto, che possiamo ritenere in equilibrio con il microambiente interno alla confezione, quindi pari all'umidità relativa interna alla confezione; negli studi di shelf life è infatti comune considerare l'umidità del prodotto sempre in equilibrio con quella dello spazio di testa. Il parametro aw (che dunque rappresenta anche l'umidità relativa del microambiente) corrisponde, come già detto, al rapporto WVP/WVP_0 . Se non vi sono importanti variazioni di temperatura, WVP_0 può essere considerata costante; WVP (tensione di vapore dell'acqua presente nell'alimento) è parte della forza motrice che regola il trasferimento di umidità attraverso l'imballaggio e che è pari, come noto, alla differenza di tensione di vapore tra l'ambiente interno alla confezione e quello esterno, se consideriamo una perdita di acqua del prodotto, cioè un desorbimento, come nella trattazione che segue. In altre parole, WVP corrisponde alla P_{in} della 17.1, che ora può scriversi nella forma:

$$-\frac{dW_{H_2O}}{dt} = \frac{KP_{H_2O}}{l} A (WVP_{in} - WVP_{out}) \quad (17.7)$$

dove:

$-dW_{H_2O}/dt$ = variazione della quantità d'acqua nell'unità di tempo;

KP_{H_2O} = coefficiente di permeabilità del vapor d'acqua ($g \mu m m^{-2} 24h^{-1} bar^{-1}$);

l = spessore delle pareti (μm);

A = superficie permeabile (m^2);

WVP_{out} = pressione del vapore esterna alla confezione (bar);

WVP_{in} = pressione del vapore all'interno della confezione (bar).

Occorre sottolineare che nella documentazione tecnica non si trovano i valori di KP_{H_2O} dei materiali, ma le $WVTR$ (*water vapour transmission rate*) misurate in condizioni costanti (normalmente $38^\circ C$ e 90% di differenza di UR) e da questi valori, pertanto, è necessario calcolare KP_{H_2O} come si è mostrato nel paragrafo 4.1.5.

Se la quantità di vapor d'acqua che desorbe (W_{H_2O}) permea all'esterno, nel prodotto il contenuto umido m ($g H_2O/g ss$) si riduce di una quantità pari a W_{H_2O}/Ws , dove Ws è pari al peso secco del prodotto confezionato. In riferimento a uno specifico prodotto confezionato, di data massa e con un dato contenuto di sostanza secca, quindi, sarà opportuno modificare la 17.7, scrivendo l'equazione di trasferimento di massa come segue:

$$-\frac{dm}{dt} = \frac{KP_{H_2O}}{l} A (WVP_{in} - WVP_{out}) \frac{1}{Ws} \quad (17.8)$$

dove:

$-dm/dt$ = variazione del contenuto umido per unità di tempo ($g H_2O g ss^{-1} 24h^{-1}$);

Ws = contenuto di sostanza secca nel prodotto confezionato ($g ss$);

tenendo conto della relazione tra WVP e aw , la 17.8 si può anche scrivere come:

$$-\frac{dm}{dt} = \frac{KP_{H_2O}}{l} A WVP_0 (aw_{in} - aw_{out}) \frac{1}{Ws} \quad (17.9)$$

Mentre aw_{out} , che corrisponde all'umidità relativa dell'ambiente esterno, è considerata costante, è evidente che durante il desorbimento aw_{in} (umidità relativa del prodotto) cambierà riducendosi. Come detto in premessa, la difficoltà di tali modelli è proprio legata alla non costanza di WVP_{in} , che in questi casi è rappresentata di fatto dall'attività dell'acqua dei prodotti che si disidratano (come nell'esempio) o assorbono acqua.

Per rappresentare questa situazione è necessario scrivere aw_{in} come una variabile in funzione di m [$aw_{in} = f(m)$]:

$$-\frac{dm}{dt} = \frac{KP_{H_2O}}{l} AWVP_0 [f(m) - aw_{out}] \frac{1}{W_s} \tag{17.10}$$

e trovare un'equazione che rappresenti la relazione tra m e aw . Questa equazione non può che essere un modello matematico che descriva l'isoterma di desorbimento (o adsorbimento).

Tabella 17.4 Equazioni utilizzate per descrivere le isoterme di adsorbimento e desorbimento, come m funzione di aw

	Funzione	Intervallo utile di aw
BET	$\frac{m}{m_m} = \frac{1}{1 - aw} - \frac{1}{1 + (C_1 - 1)aw}$	0,05-0,45
GAB	$\frac{m}{m_m} = \frac{C_1 C_2 aw}{(1 - C_2 aw)(1 - C_2 aw + C_1 C_2 aw)}$	0,1-0,9
Halsey	$m = \left(-\frac{C_1}{\ln aw}\right)^{C_2}$	0,1-0,8
Henderson	$m = \left[\frac{-\ln(1 - aw)}{C_1}\right]^{C_2}$	0,1-0,8
Oswin	$m = C_1 \left(\frac{aw}{1 - aw}\right)^{C_2}$	0,1-0,85
Kuhn	$m = \frac{C_1}{\ln aw} + C_2$	0,1-0,8
Iglesias e Chirife	$m = C_1 \left(\frac{aw}{1 - aw}\right) + C_2$	0,1-0,6
Lewicki	$m = \left[\frac{C_1}{(1 - aw)^{C_2}}\right] - \left[\frac{C_1}{(1 + aw)^{C_3}}\right]$	Variabile
Lineare	$m = C_1 aw + C_2$	Variabile

m contenuto umido (g H₂O g⁻¹ ss); C_1, C_2 e C_3 costanti; m_m contenuto umido costante al monostrato.

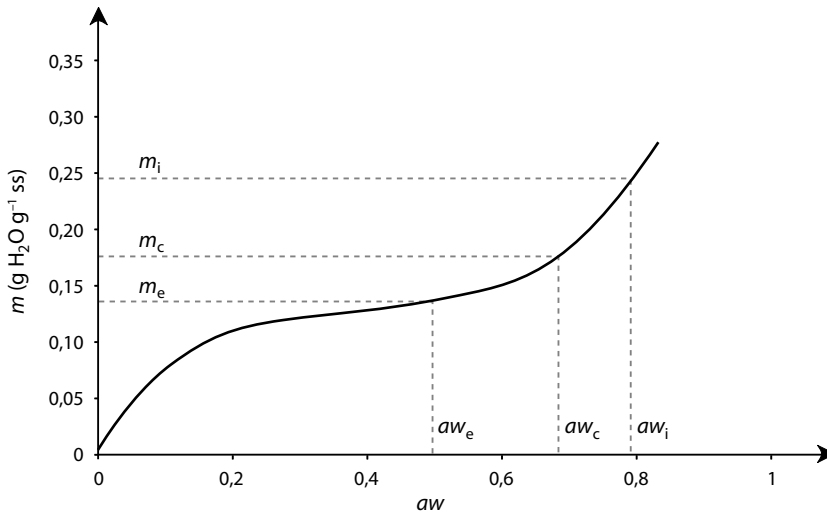


Figura 17.12 Variazioni di aw e m dal livello iniziale a quello critico sull'isoterma di desorbimento.

Poiché le isoterme non sono tutte uguali e non sempre si è interessati a tutto il campo di variazione che esse descrivono, possono essere applicate diverse funzioni che le descrivono efficacemente e nella tabella 17.4 ne sono proposte alcune tratte dalla letteratura specializzata. Per scegliere la più adatta e poterla quindi applicare correttamente in uno studio di previsione della shelf life, è necessario verificarne l'applicabilità all'isoterma di adsorbimento/desorbimento del prodotto di interesse. Una volta costruita l'isoterma sperimentale, esponendo il prodotto a valori costanti di umidità relativa ambientale fino all'equilibrio e registrando le variazioni di peso per calcolare le variazioni di m , sarà opportuno saggiare la capacità interpolante delle equazioni e calcolare le costanti del modello (C_1 e C_2 nella tabella 17.4).

Per alcuni di questi modelli potrebbe essere necessario l'ausilio di un'elaborazione automatica, mentre altri possono applicarsi più agevolmente. La forma più semplice, che può comunque rivelarsi più che adeguata in molte circostanze, è la cosiddetta linearizzazione dell'isoterma (vedi par. 17.6.1).

Per la soluzione del problema di shelf life, in ogni caso, è indispensabile conoscere anche alcuni valori caratteristici di m : m_i (contenuto umido iniziale), m_c (contenuto umido critico), che nell'attuale descrizione corrisponde al minimo contenuto umido tollerabile per la qualità del prodotto, e m_e , che rappresenta il valore di contenuto umido del prodotto in equilibrio con l'ambiente esterno; quello che il prodotto raggiungerebbe se, non confezionato, fosse esposto all'ambiente per un tempo sufficientemente lungo.

Misure dell'umidità e di aw , associate a prove empiriche (sensoriali o strumentali), permettono di definire quantitativamente questi parametri che, nella figura 17.12 sono rappresentati sull'isoterma di desorbimento.

In definitiva, per affrontare un problema di shelf life dipendente dagli scambi di umidità, è necessario raccogliere informazioni relative all'imballaggio (spessore, costante di permeabilità al vapor d'acqua, superficie permeabile), all'ambiente (temperatura e umidità relativa) e al prodotto (isoterma di desorbimento o adsorbimento e valori critici di m).

17.6.1 Linearizzazione dell'isoterma

Anche in questo approccio semplificato (isoterma lineare) si ammette che l'umidità sia sempre immediatamente in equilibrio tra il prodotto e l'ambiente interno alla confezione, che l'umidità esterna rimanga costante e che sia costante anche la temperatura del sistema, che deve essere quella per la quale si è costruita l'isoterma. Noti i valori di m_i e m_c , si traccia tra i punti che li rappresentano un segmento lineare, prolungandolo fino a intercettare il punto corrispondente a m_e , cioè il contenuto umido pari al valore di umidità relativa all'esterno della confezione (figura 17.13).

L'isoterma, nel tratto di interesse, può dunque descriversi con una semplice equazione di primo grado:

$$m = b aw + c \tag{17.11}$$

oppure, ricorrendo alla definizione di aw :

$$m = b \frac{WVP}{WVP_0} + c \tag{17.12}$$

dove:

- b = coefficiente angolare dell'isoterma linearizzata;
- c = intercetta dell'isoterma linearizzata sull'asse di m .

Da tale espressione è possibile ricavare qualsiasi valore di pressione del vapore d'acqua (WVP) all'interno della confezione; per esempio il valore iniziale, corrispondente a m_i , sarà:

$$WVP_i = \frac{WVP_0}{b} (m_i - c) \tag{17.13}$$

a un valore qualsiasi di m durante la shelf life corrisponderà:

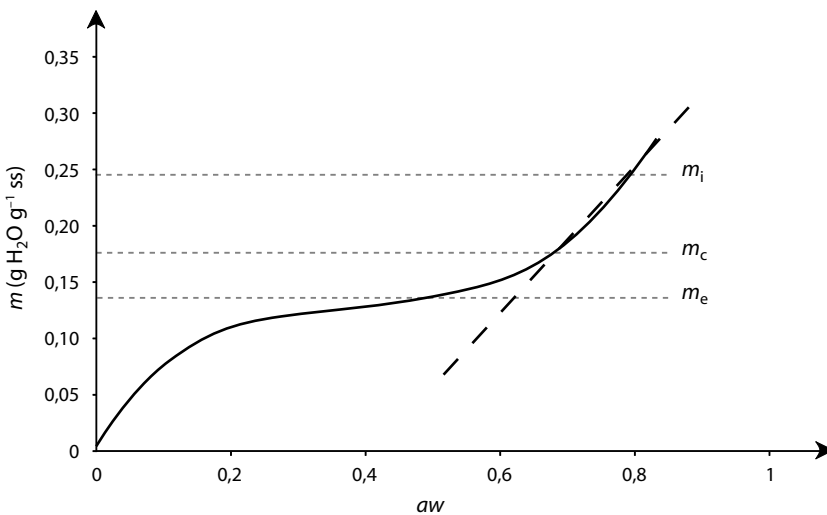


Figura 17.13 Linearizzazione dell'isoterma di desorbimento.

$$WVP = \frac{WVP_0}{b} (m - c) \quad (17.14)$$

e quello di equilibrio, corrispondente a m_e , sarà:

$$WVP_e = \frac{WVP_0}{b} (m_e - c) \quad (17.15)$$

Inserendo nell'equazione differenziale 17.8 queste relazioni, che rappresentano sulla base dell'isoterma la forza motrice della permeazione del vapore all'esterno della confezione, si ottiene l'espressione:

$$-\frac{dm}{dt} = \frac{KP_{H_2O}}{l} A \left[\frac{WVP_0}{b} (m - c) \right] - \left[\frac{WVP_0}{b} (m_e - c) \right] \frac{1}{W_s}$$

che, opportunamente semplificata, porta a:

$$-\frac{dm}{dt} = \frac{KP_{H_2O}}{l} A \frac{WVP_0}{b} (m - m_e) \frac{1}{W_s} \quad (17.16)$$

Nella 17.16 è possibile separare le variabili e integrare tra il contenuto umido iniziale e quello critico, che corrisponde all'intervallo di tempo della shelf life.

$$-\int_{m_i}^{m_c} \frac{dm}{m - m_e} = \frac{KP_{H_2O}}{l} A \frac{1}{W_s} \frac{WVP_0}{b} \int_0^{s.l.} dt \quad (17.17)$$

L'integrazione della 17.17 tra i limiti stabiliti conduce alla:

$$-\ln \frac{m - m_e}{m_i - m_e} = \frac{KP_{H_2O}}{l} A \frac{1}{W_s} \frac{WVP_0}{b} t \quad (17.18)$$

dalla quale è possibile calcolare la shelf life ($t_{s.l.}$), attraverso la 17.19:

$$t_{s.l.} = -\ln \frac{(m_c - m_e) / (m_i - m_e)}{\frac{KP_{H_2O}}{l} \frac{WVP_0}{b} A \frac{1}{W_s}} \quad (17.19)$$

equivalente alla successiva 17.20:

$$t_{s.l.} = \ln \frac{(m_i - m_e) / (m_c - m_e)}{\frac{KP_{H_2O}}{l} \frac{WVP_0}{b} A \frac{1}{W_s}} \quad (17.20)$$

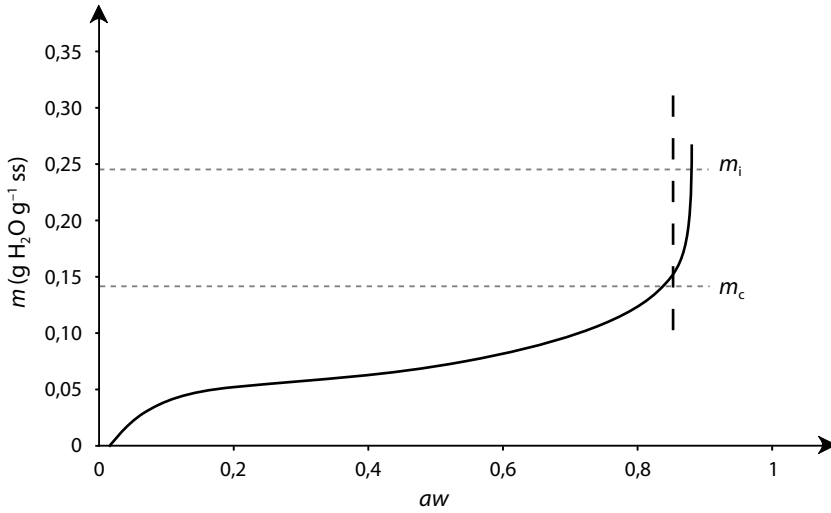


Figura 17.14 Desorbimento in un tratto sostanzialmente verticale dell’isoterma, per perdita di acqua libera.

Nel caso inverso di un assorbimento di umidità, la forza motrice ha direzione opposta e la formula prende la forma:

$$t_{s.l.} = \ln \frac{(m_e - m_i) / (m_e - m_c)}{\frac{KP_{H_2O}}{l} \frac{WVP_0}{b} A \frac{1}{Ws}} \tag{17.21}$$

Un particolare caso di linearizzazione è rappresentato da quelle situazioni in cui il desorbimento corrisponde alla perdita di acqua libera, come succede nei casi di variazione di peso dei prodotti carnei freschi o di appassimento dei vegetali. In questi casi, non infrequenti, la variazione di contenuto umido interessa un tratto sostanzialmente verticale dell’isoterma, come è rappresentato nella figura 17.14.

È evidente che questa variazione di contenuto umido avviene senza alcuna variazione di attività dell’acqua, il che significa sotto una forza motrice costante poiché non vi è variazione di WVP all’interno della confezione. Se la differenza di tensione del vapore è costante, è lecito considerare costante anche la velocità di variazione del contenuto umido e non vi è più bisogno di un’equazione differenziale. La shelf life, in queste situazioni, corrisponde al rapporto tra la differenza tra il valore iniziale e quello finale del contenuto umido e la velocità di permeazione del vapor d’acqua; in modo analogo a quanto già proposto per cinetiche di ordine zero nel capitolo precedente (eq. 16.8), si può pertanto scrivere una relazione in cui la shelf life è determinabile dal rapporto tra una differenza di indicatori di qualità e la velocità costante di un fenomeno, che in questo caso è la trasmissione di umidità:

$$t_{s.l.} = \frac{m_i - m_c}{\frac{KP_{H_2O}}{l} A (WVP_{in} - WVP_{out}) \frac{1}{Ws}} \tag{17.22}$$

17.7 Modelli di previsione della shelf life dipendente dagli scambi di gas

Sebbene la shelf life di un alimento confezionato in imballaggio flessibile possa essere condizionata da fenomeni di permeazione di svariati gas, è fuori dubbio, ed è stato più volte ricordato, che l'interesse maggiore riguarda la permeazione dell'ossigeno; non è pertanto fuori luogo trattare la questione generale riferendosi al caso specifico della trasmissione di ossigeno, anche in considerazione del fatto che quanto verrà illustrato è sostanzialmente applicabile alla permeazione di qualsiasi altro gas.

Il modello di descrizione generale più completo è probabilmente quello schematizzato nella figura 17.15; esso rappresenta i fenomeni di permeazione e di consumo dell'ossigeno in una confezione di materiale flessibile che contiene, in aria, un prodotto sensibile all'ossigeno.

La shelf life di un alimento sensibile all'ossigeno e confezionato in un imballaggio permeabile a questo gas, è ovviamente fortemente condizionata dalla concentrazione del gas nello spazio di testa. Il livello di ossigeno, che influenza molte reazioni e molti fenomeni microbiologici e biochimici che riducono la qualità del prodotto, non è però costante nel tempo di shelf life e, quindi, sarà indispensabile conoscere la velocità con cui la concentrazione di ossigeno si modifica nel tempo. Nella figura 17.15, tuttavia, sono indicate tre velocità diverse, anche se tra loro collegate; esse sono rispettivamente:

- V_1 : è la velocità di diffusione dell'ossigeno attraverso il materiale; un passaggio la cui forza motrice è la differenza di pressione parziale dell'ossigeno tra l'esterno e l'interno e a cui si oppone la resistenza offerta dal materiale di imballaggio. V_1 rappresenta la permeazione di ossigeno dall'aria ambiente all'interno della confezione;
- V_2 : è la velocità di assorbimento e/o di consumo di ossigeno da parte del prodotto; essa è caratteristica per ogni prodotto ed è funzione della pressione parziale del gas, quindi della sua concentrazione;
- V_3 : è la velocità di variazione della pressione parziale interna di ossigeno, ovvero di accumulo o di deplezione dell'ossigeno nello spazio non occupato dall'alimento, in ciò che è stato chiamato UFV.

Le dinamiche rappresentate dalle tre velocità sono necessariamente tra loro collegate e il bilancio di questi scambi di ossigeno presuppone che la velocità di diffusione attraverso la confezione (V_1) sia pari alla somma delle altre due velocità (V_2 e V_3):

$$V_1 = V_2 + V_3 \quad (17.23)$$

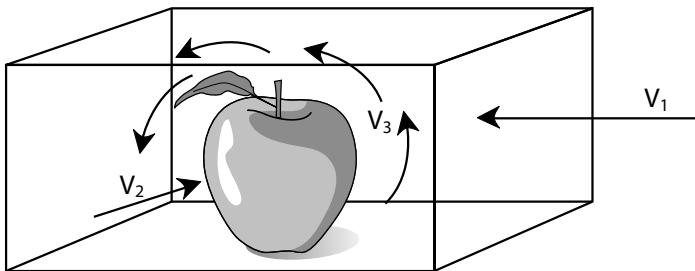


Figura 17.15 Modello generale di rappresentazione dei fenomeni che interessano la shelf life di un alimento sensibile all'ossigeno, confezionato in aria in un imballaggio permeabile.

Oppure, detto in modo diverso, che la velocità con cui varia la concentrazione di ossigeno nel packaging corrisponde alla differenza tra la velocità di ingresso dall'esterno e quella di consumo/assorbimento:

$$V_3 = V_1 - V_2 \quad (17.24)$$

Queste semplici equazioni di bilancio hanno una serie di conseguenze pratiche non trascurabili sotto il profilo della shelf life. Per esempio:

- l'ossigeno entrerà nel contenitore flessibile solo se richiamato da un consumo da parte del prodotto (V_2) o dalla possibilità di disperdersi in un volume disponibile (V_3); in assenza di una forza motrice o di uno spazio da occupare, non vi sarà permeazione all'interno;
- la variazione di concentrazione dell'ossigeno (pressione parziale) all'interno dell'imballaggio dipende anche dallo spazio disponibile (UFV);
- se la velocità di consumo dell'ossigeno (V_2) è uguale alla velocità di permeazione (V_1), la V_3 è nulla; quindi non vi è variazione di concentrazione di ossigeno all'interno della confezione;
- se la V_1 è molto maggiore della V_2 (come accade confezionando in atmosfera priva di ossigeno un alimento inerte in un imballaggio molto permeabile) si registrerà un accumulo di ossigeno (V_3 alta e positiva) ed è possibile, di conseguenza, anche un aumento di volume dell'imballaggio. In questi casi la shelf life è, di norma, controllata dall'andamento della V_2 ;
- se V_1 è minore di V_2 , (come accade se si confeziona in un materiale poco permeabile un alimento con un'alta velocità di respirazione o comunque di consumo di ossigeno) si registrerà una riduzione dell'ossigeno presente nella confezione (V_3 negativa); la pressione parziale dell'ossigeno si riduce nel tempo, con tutte le conseguenze del caso, tra le quali anche una possibile contrazione dell'imballaggio. In questi casi la shelf life è, di norma, controllata dall'andamento della V_1 .

17.7.1 Velocità di ingresso dell'ossigeno (V_1)

La velocità di ingresso dell'ossigeno dell'aria in un imballaggio flessibile è tanto maggiore quanto maggiore è la permeabilità dell'imballaggio (minore la sua barriera) e dipende, fondamentalmente, dal variare della pressione parziale di ossigeno all'interno, essendo costante la percentuale di ossigeno all'esterno (pressione parziale dell'ossigeno nell'aria atmosferica). Finché nell'imballaggio è contenuta aria, non esiste gradiente di concentrazione tra l'interno e l'esterno e non vi sarà permeazione ($V_1 = 0$), ma se la pressione parziale di O_2 all'interno è inferiore a quella esterna (per un qualsiasi fenomeno di consumo o perché l'imballaggio racchiude un'atmosfera diversa dall'aria) il fenomeno di trasmissione avrà luogo con velocità che è funzione del gradiente di concentrazione.

Questa situazione è quindi rappresentabile in un diagramma, come quello della figura 17.16, nel quale si riporta in ordinata la velocità di trasmissione dell'ossigeno (espressa in mL h^{-1} per unità di packaging) e in ascissa la concentrazione di ossigeno nello spazio di testa (UFV); nella figura sono riportati a confronto le variazioni di V_1 per tre diversi materiali a barriera all'ossigeno alta, media e molto bassa. Come è facile osservare, V_1 è nulla quando la pressione parziale (la concentrazione) dell'ossigeno è pari al valore all'esterno, quindi a 20,9 kPa, che rappresentano il 20,9% di 100 kPa (quindi di 1 bar, che per comodità di

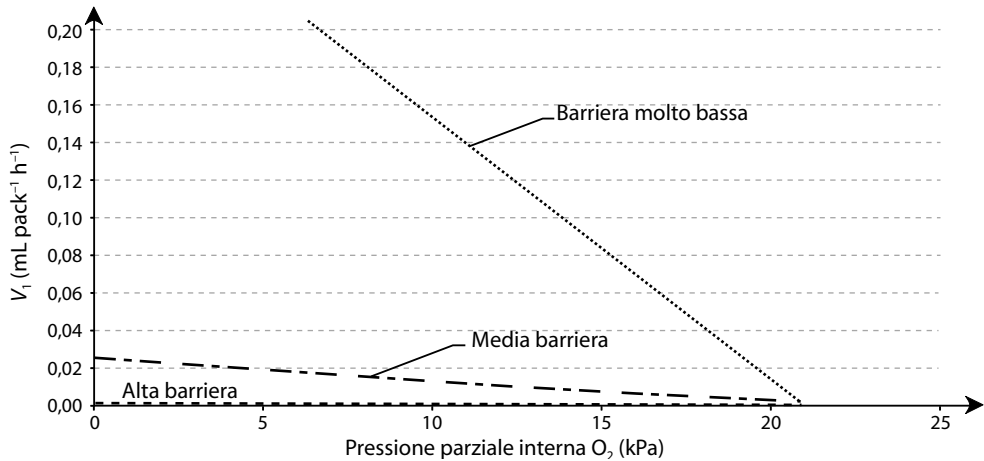


Figura 17.16 V_1 (velocità di ingresso nella confezione), in funzione della concentrazione di ossigeno, per tre materiali a diversa barriera.

espressione si assume come pressione standard). Il valore massimo della V_1 è ovviamente diverso nei tre differenti valori di barriera considerati e rappresenta la permeazione che corrisponde a una forza motrice di 20,9 kPa, quella determinata da una condizione di assenza di ossigeno all'interno (20,9-0,0). I coefficienti angolari delle rette hanno dimensioni $\text{mL h}^{-1} \text{pack}^{-1} \text{kPa}^{-1}$ ed esprimono le caratteristiche di permeabilità dei rispettivi imballaggi.

Nel caso di un confezionamento in atmosfera protettiva, però, è importante considerare anche le trasmissioni degli altri gas normalmente utilizzati (azoto e anidride carbonica) an-

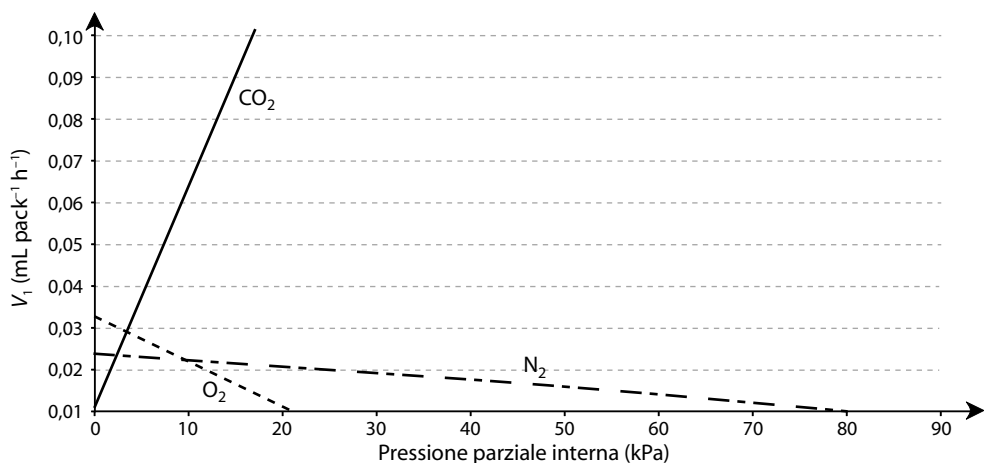


Figura 17.17 V_1 in funzione della pressione parziale interna, per l'ossigeno, l'azoto e l'anidride carbonica, in un imballaggio a media barriera.

ch'essi presenti nell'aria in proporzioni praticamente costanti; è quindi possibile rappresentare le dinamiche delle loro trasmissioni in modo analogo, nello stesso diagramma (figura 17.17). La figura 17.17 consente alcune pertinenti osservazioni sul fenomeno della permeabilità: le diverse pendenze dei tre segmenti sono, di fatto, una rappresentazione della selettività di permeazione (vedi par. 4.1.3.2), la pendenza maggiore è quella dell'anidride carbonica, circa 5 volte quella dell'ossigeno e 20 volte quella dell'azoto; la permeazione (dall'esterno) dell'azoto si annulla quando all'interno la sua pressione parziale è pari a circa 79 kPa, il valore che ha nell'aria atmosferica; l'unica pendenza positiva è quella dell'anidride carbonica, la cui concentrazione nell'aria si assume trascurabile e che, pertanto, può, di norma, solo uscire dalla confezione.

17.7.2 Velocità di consumo dell'ossigeno (V_2)

Come la V_1 , anche la velocità con cui avviene il consumo di ossigeno (V_2) dipende dalla concentrazione interna del gas ma, in questo caso, non in modo lineare. Sono note diverse espressioni che mettono in relazione la velocità di utilizzo dell'ossigeno con la sua pressione parziale; le espressioni utilizzate per l'ossidazione chimica, per quella enzimatica e per la respirazione aerobica sono riportate di seguito.

Nel caso di un'ossidazione di tipo chimico la funzione più comunemente impiegata è la seguente:

$$V_2 = \frac{[O_2]}{K_1 + K_2[O_2]} \quad (17.25)$$

dove:

$[O_2]$ = concentrazione di ossigeno (%);

K_1 e K_2 = costanti specifiche del sistema, nelle quali K_1 è sempre molto maggiore di K_2 .

Dalla 17.25 si può notare che quando il prodotto $K_2[O_2]$ è molto più piccolo di K_1 , tanto da essere trascurabile (come dire a pressioni parziali molto basse dell'ossigeno), la velocità di ossidazione è sostanzialmente proporzionale alla concentrazione di ossigeno ($V_2 = [O_2]/K_1$) e la funzione è assimilabile, in modo approssimato, all'equazione di una retta che passa dall'origine e ha come coefficiente angolare $1/K_1$. A più alte concentrazioni, quando $K_2[O_2]$ è molto maggiore di K_1 , al punto da poter trascurare quest'ultima costante, la velocità diventa indipendente dalla pressione parziale, costante e uguale a $1/K_2$.

Per un'ossidazione di tipo enzimatico è comune impiegare l'equazione della cinetica enzimatica:

$$V_2 = \frac{[O_2]V_{\max}}{K_m + [O_2]} \quad (17.26)$$

dove:

$[O_2]$ = concentrazione di ossigeno (%);

K_m = costante di Michaelis-Menten (% O_2 alla quale si registra la velocità $V_{\max}/2$);

V_{\max} = velocità massima.

Quando il consumo di ossigeno è dovuto a un fenomeno respiratorio si tiene conto di una costante di inibizione del processo, dovuto all'accumulo dell'anidride carbonica:

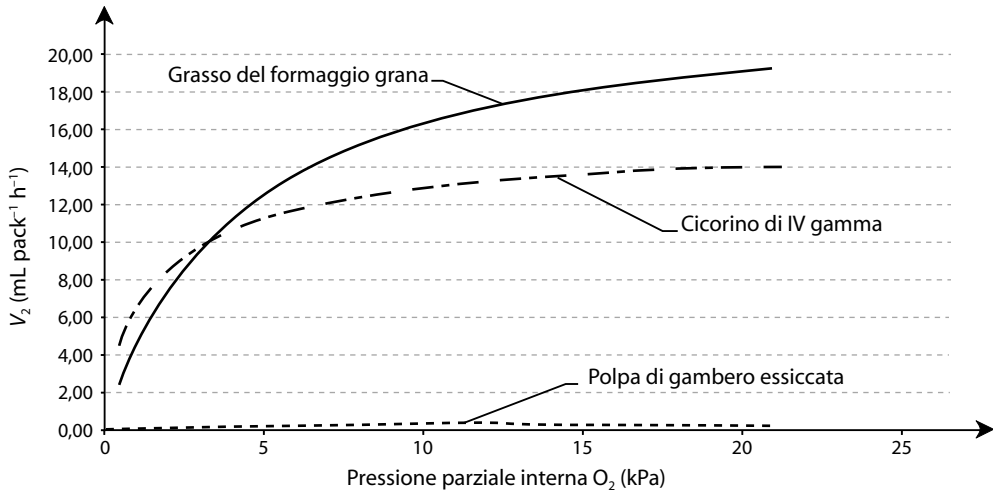


Figura 17.18 Andamento di V_2 in funzione della pressione parziale di ossigeno, per diversi fenomeni di consumo.

$$V_2 = \frac{[O_2]V_{\max}}{K_m + [O_2] \left(1 + \frac{[CO_2]}{K_i}\right)} \quad (17.27)$$

dove:

$[O_2]$ = concentrazione di ossigeno (%);

$[CO_2]$ = concentrazione di anidride carbonica (%);

K_m = costante di Michaelis-Menten (% O_2);

K_i = costante di inibizione (% CO_2);

V_{\max} = velocità massima.

In tutti i casi, qualunque sia l'equazione applicata, la velocità di ossidazione aumenta al crescere della pressione parziale interna dell'ossigeno, ma a bassi valori di concentrazione del gas l'aumento della velocità V_2 è molto più significativo che in aria o in miscele arricchite di ossigeno, poiché oltre un certo valore di concentrazione dell'ossigeno tende a un valore costante. La forma della relazione è comunque sempre quella di una curva con una forte pendenza iniziale ma che tende a un asintoto orizzontale, come mostra la figura 17.18, che riporta diversi casi di consumo d'ossigeno, di tipo chimico e biologico.

17.7.3 Dinamica delle variazioni di V_1 , V_2 e V_3

Le tre velocità che definiscono il sistema dinamico costituito da un alimento che consuma ossigeno in un imballaggio permeabile possono essere rappresentate ovviamente con le stesse unità di misura, vale a dire come volume di ossigeno (consumato, permeato o accumulato) per unità di tempo e in riferimento al packaging considerato ($mL\ pack^{-1}\ h^{-1}$). V_1 e V_2 sono, come già visto, funzione della pressione parziale interna di ossigeno e V_3 rappresenta, come

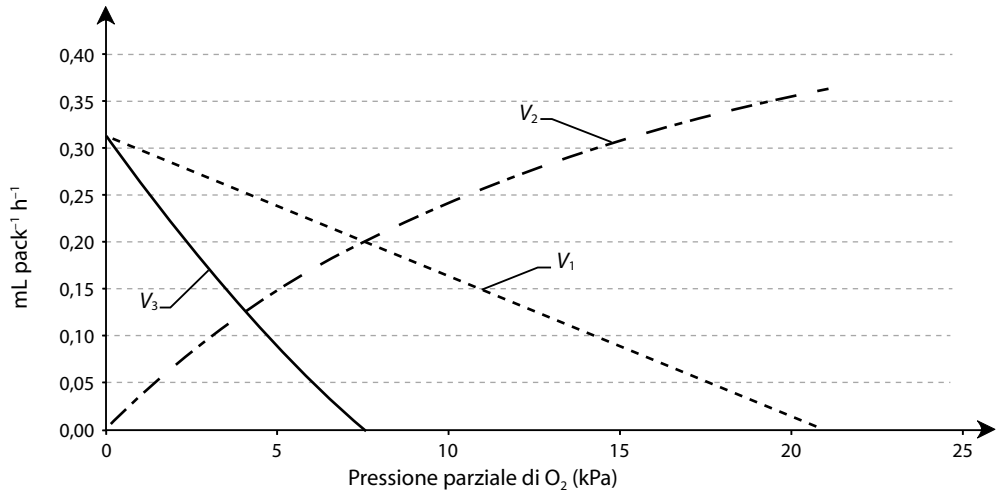


Figura 17.19 Sistema dinamico consumo/permeazione di ossigeno. V_1 , V_2 , V_3 in funzione della pressione parziale di ossigeno (permeabilità alta, consumo basso).

già osservato, la loro differenza. È quindi intuitivo come sia possibile rappresentarle unitariamente in uno stesso grafico che riporti in ascissa le pressioni parziali di ossigeno e in ordinata le velocità. In un grafico di questo tipo (rappresentato nella figura 17.19 per un imballaggio molto permeabile e un prodotto a bassissima velocità di consumo) si osserva la pendenza opposta delle due velocità V_1 e V_2 , che inevitabilmente si incontrano in un punto di equilibrio, qualunque sia la condizione di partenza: indipendentemente dal fatto che si ipotizzi un confezionamento in aria ($PO_2 = 20$ kPa) o in atmosfera inerte ($PO_2 = 0$ kPa). In questo punto le due velocità si eguagliano e quindi permeazione e consumo proseguono con uguale velocità e la quantità di ossigeno che permea nell'unità di tempo è la stessa che viene consumata; in queste condizioni, se è nota la massima quantità di ossigeno tollerabile prima di raggiungere il limite di un attributo di qualità, è relativamente facile prevedere la shelf life di un prodotto, poiché il fenomeno procede con velocità costante. Il tempo per raggiungere il decadimento qualitativo dell'alimento (in condizioni di velocità di permeazione e di consumo costanti) sarà dato infatti dal rapporto tra la massima quantità di ossigeno tollerabile e la velocità costante. Anche in condizioni di velocità variabili (prima di raggiungere l'equilibrio), tuttavia, se le relazioni di dipendenza di V_1 e V_2 dalla pressione interna sono note, il modello consente di prevedere agevolmente il tempo di shelf life. Vi è ancora da osservare che, oltre il punto di intersezione tra V_1 e V_2 , la V_3 incontra l'asse delle ascisse e per V_2 superiori diventa negativa, a segnalare che in tali condizioni non c'è accumulo ma consumo di ossigeno.

La figura che riassume le dinamiche delle velocità di consumo e di permeazione dell'ossigeno ha, inoltre, il pregio di evidenziare il potente effetto di un confezionamento in assenza di ossigeno (atmosfera protettiva o sottovuoto) rispetto a uno in aria. In quest'ultimo caso la velocità del fenomeno di deterioramento (V_2) varierà dai massimi valori (la parte destra della figura) fino a quello di equilibrio, mentre nel caso di un'atmosfera priva di ossigeno all'atto del confezionamento le velocità possibili dell'alterazione sono quelle della metà a sinistra della figura: partono da zero e non potranno superare mai il valore del punto di equilibrio, determinando, in definitiva, una più lunga conservazione della qualità iniziale.

17.7.4 Condizione di equilibrio $V_1 = V_2$ ($V_3 = 0$)

Una condizione semplificata del sistema generale del bilancio di scambi gassosi descritto, come già sottolineato, può essere considerata ogni qualvolta le due velocità V_1 e V_2 siano identiche o questa condizione di equilibrio si raggiunga rapidamente. In questi casi si può considerare nulla la variazione della pressione parziale interna dell'ossigeno ($V_3 = 0$), come è anche evidente dalla figura precedente.

Casi di questo tipo sono rappresentati, tipicamente, dalla respirazione dei vegetali, ma anche da altri prodotti caratterizzati da un'elevata carica microbica aerobica (come alcuni formaggi). Una volta raccolti, il frutto, la radice o la foglia continuano a respirare ossigeno e, producendo acqua, anidride carbonica e calore, consumano le riserve organiche dei loro tessuti. Ciò porta inevitabilmente alla senescenza dei tessuti vegetali, allo scadimento qualitativo e alla non commerciabilità del prodotto. Anche questa forma di utilizzazione di ossigeno, la respirazione aerobica, ha una velocità che – oltre a essere specifica per ogni prodotto e a dipendere dalla temperatura – è funzione della pressione parziale di ossigeno intorno alla cellula. La forma di questa relazione, velocità di utilizzo dell'ossigeno vs pressione parziale, è la stessa illustrata nel caso generale della figura 17.18.

A bassi valori di P_{pO_2} si avrà una maggiore dipendenza della velocità dalla concentrazione di ossigeno, ma anche una respirazione più lenta, quindi una conservazione più prolungata. Purtroppo, come è noto, al di sotto di un certo valore di P_{pO_2} la cellula vegetale modifica il suo metabolismo adottando la respirazione anaerobica, che ha effetti molto negativi sulle caratteristiche del vegetale; esiste, dunque, in questo caso, un valore soglia minimo di P_{pO_2} che non deve essere raggiunto nella confezione contenente il prodotto vegetale. Analoghe considerazioni valgono per alcuni formaggi a crosta fiorita, in quanto il consumo di ossigeno e il conseguente accumulo di CO_2 porta a difetti sensoriali vistosi, legati all'asfissia della microflora.

Per risolvere il problema di shelf life occorre, pertanto, conoscere il metabolismo respiratorio del prodotto e le caratteristiche di permeabilità dell'imballaggio. In altre parole sarà utile disporre di un grafico, analogo a quello illustrato nel paragrafo precedente, che riporti insieme V_1 e V_2 , cioè le velocità di permeazione e di respirazione. Con grafici di questo tipo, come quello della figura 17.20, si può efficacemente rappresentare la situazione che si determina con materiali a diversa permeabilità. Infatti per valori di trasmissione minori (V_1 e V_1''), il punto di incontro delle curve, e quindi la concentrazione di ossigeno all'equilibrio, risulterà spostato verso valori più bassi.

Per materiali meno permeabili, quelli con la pendenza più bassa, il punto di equilibrio si situerà a valori ridotti di concentrazione di ossigeno, che potrebbero determinare condizioni di asfissia per un vegetale.

Semplificando ulteriormente, ammettendo che la condizione di equilibrio venga raggiunta dopo un tempo trascurabile, possiamo considerare lineare, nell'intervallo che interessa il deterioramento, la velocità di respirazione, che risulta quindi espressa dall'equazione di una retta del tipo:

$$V_2 = b P_{in} \quad (17.28)$$

dove:

V_2 = velocità di respirazione (cm^3 di O_2 $24 h^{-1}$ unità di prodotto $^{-1}$);

b = coefficiente angolare della retta (cm^3 di O_2 kPa^{-1} unità di prodotto $^{-1}$);

P_{in} = pressione parziale interna dell'ossigeno (kPa).

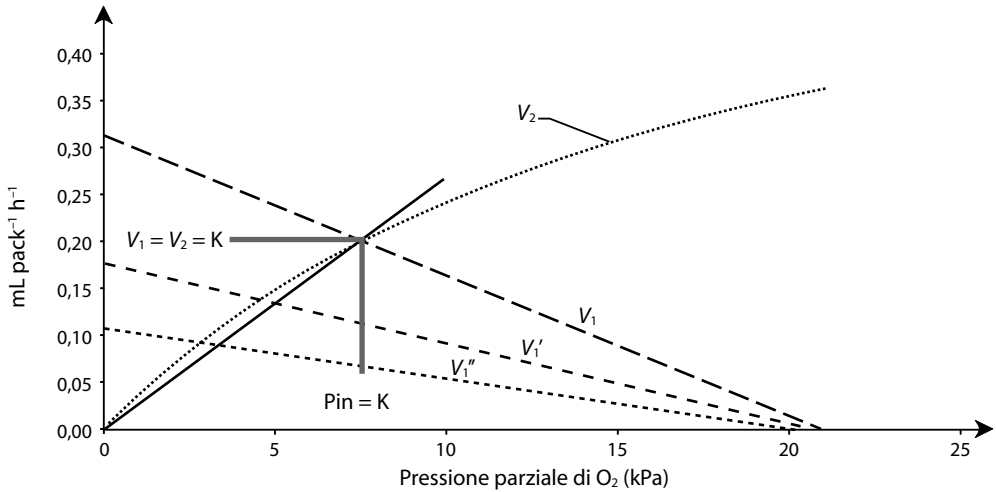


Figura 17.20 Condizione di equilibrio tra V_1 , e V_2 .

La velocità di permeazione (V_1), invece, può essere rappresentata dalla seguente classica espressione della permeabilità:

$$V_1 = \frac{KP_{O_2}}{l} A(P_{out} - P_{in}) \tag{17.29}$$

dove:

V_1 = velocità di permeazione dell'ossigeno (cm^3 di O_2 giorno⁻¹ unità di prodotto⁻¹);

KP_{O_2} = coefficiente di permeabilità all'ossigeno;

l = spessore;

A = superficie permeabile;

P_{out} = pressione parziale dell'ossigeno all'esterno della confezione;

P_{in} = pressione parziale dell'ossigeno all'interno della confezione.

All'equilibrio, poiché $V_1 = V_2$, possiamo uguagliare l'espressione della respirazione a quella della permeabilità:

$$\frac{KP_{O_2}}{l} A(P_{out} - P_{in}) = bP_{in}$$

e dopo alcuni passaggi di semplificazione ottenere la 17.30, che consente di ricavare la concentrazione di ossigeno (o pressione parziale) che si stabilirà all'equilibrio, per quel prodotto e per quell'imballaggio.

Si può dunque prevedere la pressione parziale di equilibrio conoscendo le caratteristiche diffusionali e geometriche dell'imballaggio (costante di permeabilità e dimensioni dell'imballaggio) e la cinetica di consumo dell'ossigeno (coefficiente angolare della velocità di respirazione linearizzata). Se la massima quantità di ossigeno tollerabile è conosciuta (O_2

max), la previsione della shelf life si riduce a dividerne il valore per la velocità costante stimata dall'intersezione delle due curve:

$$P_{in}O_2 (K) = \frac{P_{out}}{\frac{b}{(KP/l)A} + 1} \quad (17.30)$$

17.7.5 Condizione di prevalenza: $V_1 \ll V_2$ (V_3 negativa)

È la condizione molto frequente di un imballaggio con elevate caratteristiche di resistenza alla trasmissione di ossigeno, per l'uso di alti spessori di polimero barriera o per la presenza in una struttura composita di un film metallizzato o, persino, di un foglio sottile di alluminio. In questi casi la permeabilità è molto bassa e si può assumere che la shelf life sia controllata dalla permeazione dell'ossigeno, che agisce da fattore limitante. In altre parole, si può ignorare ogni effetto della V_2 , ogni molecola di ossigeno permeata sarà immediatamente consumata dal prodotto confezionato. Non vi sarà accumulo di ossigeno che, se presente al momento del confezionamento, verrà rapidamente consumato; ne deriverà una condizione di forza motrice costante per effetto di una sostanziale assenza di ossigeno all'interno e della presenza costante all'esterno di una pressione parziale di 20,9 kPa.

Se è possibile escludere l'effetto di altri fattori (per esempio della luce o dell'umidità relativa), se si conosce la massima quantità di ossigeno tollerabile dal prodotto e si è certi di poter ascrivere al solo ossigeno la conservazione dell'alimento, il problema di shelf life si risolve – come è già stato proposto per le cinetiche di ordine zero e per i casi di invarianza dell'attività dell'acqua durante la conservazione (equazioni 16.6 e 17.22) – dividendo la quantità critica di ossigeno per una velocità costante che, in questo caso, può essere definita velocità di trasmissione dell'ossigeno (OTR).

$$t_{s.l.} = \frac{O_2 \max (\mu\text{g/g})}{\frac{KP_{O_2}}{l} A P_{out} \frac{1}{W}} \quad (17.31)$$

dove:

$O_2 \max$ = massima quantità di ossigeno tollerabile ($\mu\text{g/g}$);

P_{out} = pressione parziale dell'ossigeno all'esterno della confezione (20,9 kPa);

W = massa del prodotto (g).

17.7.6 Condizione di prevalenza: $V_1 \gg V_2$ (V_3 positiva)

Nella condizione opposta, non molto frequente oggi, di un imballaggio molto permeabile per un prodotto con bassa velocità di consumo dell'ossigeno, occorre tenere conto delle variazioni di concentrazione dell'ossigeno nel microambiente per giungere a una stima previsionale della shelf life. Il bilancio degli scambi di ossigeno deve scriversi tenendo conto sia della V_1 sia della V_2 e porta alla definizione dell'equazione:

$$\frac{dP_{in}}{dt} = \frac{KP_{O_2}A(P_{out} - P_{in})}{l} - R_{O_2}W \quad (17.32)$$

dove:

P_{out} = pressione parziale dell'ossigeno all'esterno della confezione (20,9 kPa);

P_{in} = pressione parziale dell'ossigeno all'interno della confezione (kPa);

R_{O_2} = velocità di consumo dell'ossigeno ($\text{mL h}^{-1} \text{kg}^{-1}$);

UFV = volume non occupato dall'alimento (mL);

l, A = rispettivamente, spessore (μm) e superficie permeabile (m^2) del materiale;

KP_{O_2} = coefficiente di permeabilità all'ossigeno ($\text{mL } \mu\text{m m}^{-2} \text{kPa}^{-1} \text{24 h}^{-1}$);

W = massa del prodotto (kg).

Un'approssimazione accettabile in molti casi porta nuovamente a non tenere conto della velocità di ossidazione e a considerare non la quantità di ossigeno consumata ma una concentrazione critica del gas nella confezione:

$$\frac{dP_{in}}{dt} = \frac{KP_{O_2}A(P_{out} - P_{in})}{lUFV} \quad (17.33)$$

In questo modo, l'integrazione della 17.33 è analoga a quella già proposta nella parte relativa alla misura della permeabilità di contenitori finiti (eq. 4.22) e conduce alla:

$$t_{s.l.} = \frac{lUFV}{KP_{O_2}A} \ln \frac{20,9 - P_{in_{t_0}}}{20,9 - P_{in_c}} \quad (17.34)$$

dove:

20,9 = pressione parziale dell'ossigeno all'esterno della confezione (kPa);

$P_{in_{t_0}}$ = pressione parziale dell'ossigeno all'interno della confezione al tempo zero (kPa);

P_{in_c} = pressione parziale critica dell'ossigeno (kPa).

17.7.7 Le atmosfere protettive nel corso della shelf life

Nel corso della shelf life la composizione di un'atmosfera protettiva in un imballaggio flessibile varia inevitabilmente. Le modalità attraverso le quali può modificarsi sono fondamentalmente riconducibili a due tipologie di fenomeni: le interazioni dei gas con i componenti dell'alimento e la diffusione dei gas attraverso il contenitore, sia quelli dell'atmosfera protettiva che fuoriescono dalla confezione, sia i costituenti dell'aria che vi entrano. Come sintetizzato nella tabella 17.5, le interazioni con i componenti dell'alimento possono corrispondere a un consumo o a una produzione di gas da parte dell'alimento (eventi molto frequenti nel caso di prodotti caratterizzati da carica microbica vitale e di tessuti vegetali o animali freschi), a una dissoluzione di parte del gas nella fase liquida (anche grassa) degli alimenti e a un adsorbimento sulla superficie di solidi. Le diffusioni gassose possono, a loro volta, essere distinte in fenomeni di permeazione attraverso le pareti di materiale plastico degli imballaggi e di diffusione indifferenziata attraverso discontinuità fisiche del materiale e difetti di ermeticità della confezione. Questi ultimi sono, tra tutti, gli unici fenomeni di modificazione delle atmosfere che non sia possibile prevedere in alcun modo, in quanto del tutto accidentali e difficilmente misurabili. Tutte le altre modalità di variazione della composizione gassosa sono, al contrario, largamente deducibili dalle proprietà chimico-fisiche e dalle caratteristiche compositive del materiale di confezionamento, dell'atmosfera e del prodotto confezionato.

Tabella 17.5 Fenomeni responsabili delle variazioni di composizione di un'atmosfera protettiva

Fenomeni di interazione dei gas con l'alimento

Utilizzo/consumo di ossigeno o anidride carbonica
 Dissoluzione nella fase liquida o solida degli alimenti
 Produzione di anidride carbonica, etilene, metano o altre specie gassose
 Adsorbimento superficiale di gas da parte della fase solida degli alimenti o del materiale di confezionamento

Fenomeni di trasmissione attraverso la confezione

Permeazione attraverso le pareti integre di materia plastica
 Diffusione indifferenziata attraverso discontinuità e difetti di ermeticità della confezione

Poiché tutti questi fenomeni, per quanto prevedibili, non sono eliminabili, è ragionevole considerare garantita la conservabilità dell'alimento finché rimane invariata, o varia in misura accettabile, la composizione dell'atmosfera introdotta a fini protettivi al momento del confezionamento. Per tale ragione l'attenzione del tecnologo di packaging, che progetta il confezionamento ed è responsabile del risultato, dovrebbe focalizzarsi su tutti i fattori che possono pregiudicare il risultato determinando uno scompenso dell'atmosfera protettiva troppo rapido.

Alcune importanti variabili da tenere sotto controllo sono sicuramente quelle che più direttamente riguardano la geometria dell'imballaggio, la cui importanza è già stata sottolineata nel paragrafo 17.3. Nelle figure 17.21 e 17.22 è rappresentata l'evoluzione delle concentrazioni di azoto e anidride carbonica ipotizzabili nei due contenitori di differente forma della figura 17.2. Per queste due situazioni ideali sono state calcolate le trasmissioni gassose dovute alla permeabilità di un film a media barriera e appare ben evidente l'effetto dovuto alla

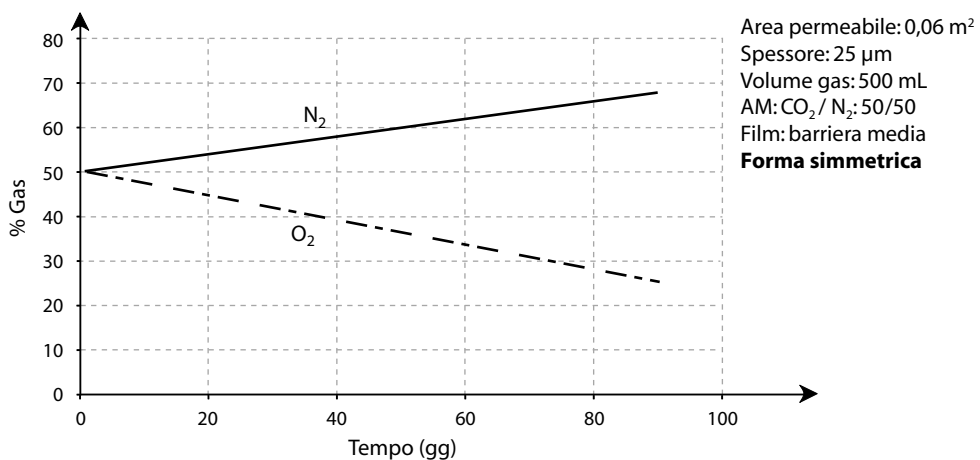


Figura 17.21 Evoluzione dell'atmosfera protettiva in funzione della forma nel caso di un contenitore simmetrico.

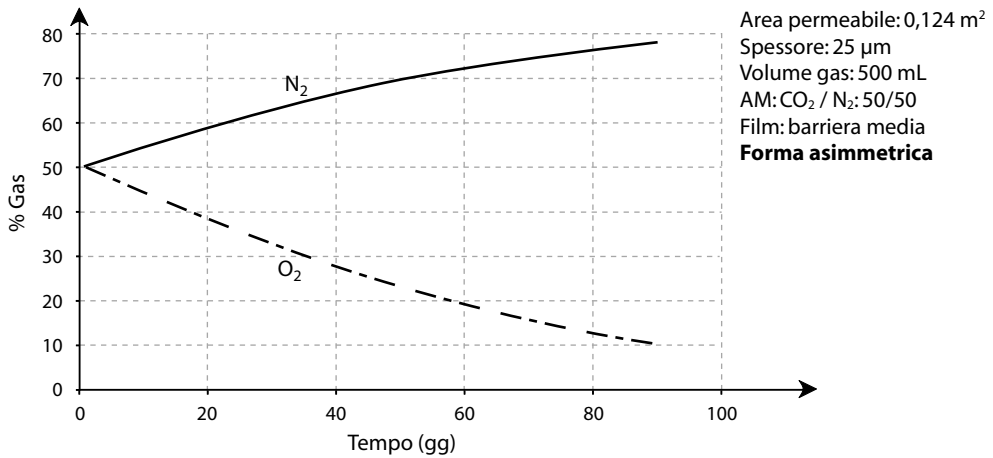


Figura 17.22 Evoluzione dell'atmosfera protettiva in funzione della forma nel caso di un contenitore asimmetrico.

maggiore superficie permeabile del contenitore lungo e stretto, a parità di volume di gas contenuto: la variazione di concentrazione dei due gas nella confezione con forma asimmetrica (figura 17.22) è nettamente maggiore di quella che si registra nella confezione con forma simmetrica (figura 17.21), nel tempo considerato.

Ancora più importante può essere l'effetto della permeabilità propria del materiale di confezionamento scelto. Nelle figure 17.23 e 17.24 tale effetto è evidenziato per l'evoluzione nel tempo di un'atmosfera 50/50 di azoto e anidride carbonica, in due confezioni identiche per superficie permeabile, quantità di prodotto e volume di gas, ma diverse per il tipo di bar-

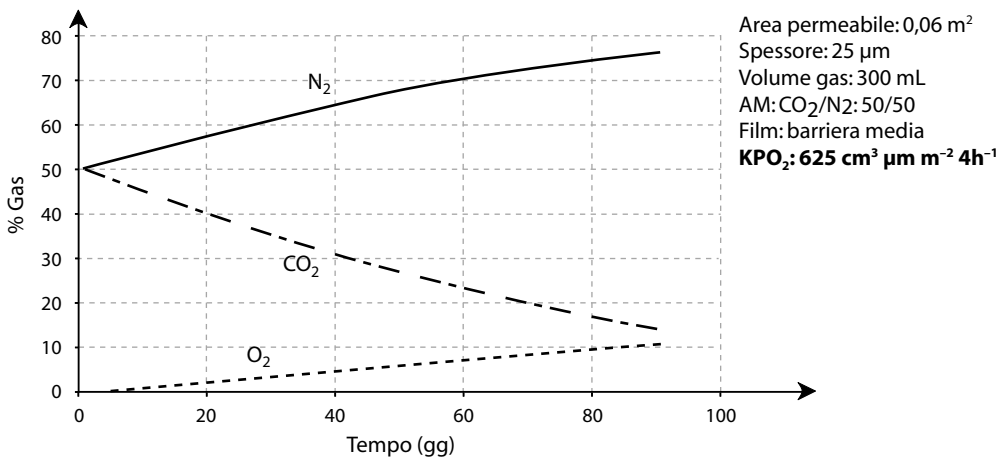


Figura 17.23 Evoluzione dell'atmosfera protettiva in funzione della permeabilità (caso di un materiale permeabile).

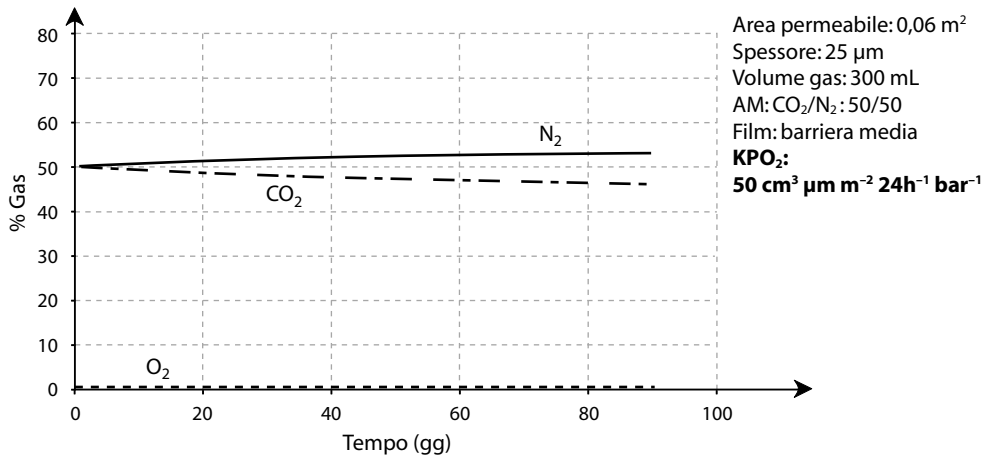


Figura 17.24 Evoluzione dell'atmosfera protettiva in funzione della permeabilità (caso di un materiale barriera).

riera scelta. Nel primo caso sono state ipotizzate le trasmissioni gassose che possono intervenire attraverso una confezione realizzata con un film a media barriera e nel secondo attraverso un materiale a barriera molto più elevata.

Le evoluzioni dell'atmosfera, presentate nelle figure, sono state ottenute con un calcolo iterativo basato su valori di permeabilità, di superficie permeabile, di spessore e di spazio di testa libero, ipotizzando che non vi sia alcuna interazione tra l'atmosfera presente e l'alimento, vale a dire nel caso in cui i gas non si sciolgano nell'alimento né vengano da esso consumati. Utilizzando la simbologia dei paragrafi precedenti, si può dire che questi modelli considerano una V_2 pari a zero. Ciò, in realtà, accade ben di rado e alle modificazioni descritte si combinano quelle dovute all'interazione degli aeriformi con il prodotto.

17.7.8 Shelf life per una sostituzione di materiali

Molto spesso accade che il problema di shelf life si ponga non come studio originale per un nuovo prodotto o per nuove condizioni di commercializzazione, ma solo per la definizione del tempo di conservazione in un nuovo materiale di imballaggio o in un nuovo contenitore. In questi casi, nella pratica molto frequenti, se la shelf life dipende da un fenomeno di trasmissione di gas o di vapore attraverso l'imballaggio e si conosce la durabilità del prodotto nella vecchia soluzione di packaging, la soluzione del problema può derivare dalla semplice considerazione che la shelf life è inversamente proporzionale alla permeabilità dell'imballaggio:

$$SL_{old} P_{old} = SL_{new} P_{new} \quad (17.35)$$

dove:

SL = shelf life;

P = permeabilità (riferita non al materiale ma all'intera confezione finita);

old = dati riferiti al vecchio packaging;

new = dati riferiti al nuovo packaging.

Pertanto, una stima approssimata della shelf life può ricavarsi dall'equazione:

$$SL_{\text{new}} = \frac{SL_{\text{old}} P_{\text{old}}}{P_{\text{new}}} \quad (17.36)$$

La stessa semplice regola può essere applicata in test di shelf life accelerata (ASLT) nei quali il fattore di accelerazione sia rappresentato da una variabile legata al fenomeno di permeazione. In tutti i casi in cui sia prevedibile che la vita commerciale del prodotto sia condizionata da fenomeni di trasmissione gassosa, anziché aumentare la temperatura, i cui effetti potrebbero non essere direttamente proporzionali o derivare da eventi che non possono occorrere alle temperature reali, per accelerare l'invecchiamento è sicuramente più opportuno agire su una variabile più facilmente controllabile. Per esempio, si potrà vantaggiosamente aumentare la superficie permeabile o la forza motrice del trasferimento aumentando la concentrazione dell'aeriforme di interesse sulla faccia esterna dell'imballaggio o riducendola su quella interna.

I risultati ottenuti in queste condizioni sperimentali estreme potranno essere convertiti, con sufficiente attendibilità, in dati di utilità pratica applicando la 17.36.

Gli esercizi di autovalutazione di questo capitolo si trovano a pagina 541

Bibliografia

- Fava P, Limbo S, Piergiovanni L (2000) La previsione della shelf life di prodotti alimentari sensibili agli scambi di umidità. *Industrie Alimentari*, 39(2): 121.
- Iglesias HA, Chirife J (1982) *Handbook of Food Isotherms*. Academic Press, New York.
- Labuza TP, Mizrahi S, Karel M (1972) Mathematical models for the optimization of flexible film packaging of foods for storage. *Transaction of the American Society of Agricultural Engineers (ASAE)* 15: 150.
- Labuza TP, Tannenbaum SR, Karel M (1970) Water activity and stability of low-moisture and intermediate moisture foods. *Food Technol*, 24(5): 35.
- Lee DS, Yam KL, Piergiovanni L (2008) *Food Packaging Science and Technology*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 479-540.
- Oswin CR (1946) The kinetics of package life. III. Isotherm. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 65: 419.
- Piergiovanni L, Fava P, Ceriani S (1999) A simplified procedure to determine the respiration rate of minimally processed vegetables in flexible permeable packaging. *Ital J Food Sci*, 11(2): 99.
- Piergiovanni L, Giammarusti A (1999) Il confezionamento dei prodotti vegetali freschi: previsione delle modificazioni passive di atmosfera. *Atti del IV Congresso Italiano di Scienza e Tecnologia degli Alimenti (CISETA)*. Chiriotti Editore, Pinerolo, pp.198-206.
- Piergiovanni L, Pastorelli S, Fava P (1998) Previsione delle variazioni di composizione delle atmosfere protettive in imballaggi permeabili. *Industrie Alimentari*, 37(3): 305.
- Piergiovanni L, Battelli G, Strabello R (1986) Misurazione non distruttiva del volume non occupato dall'alimento in confezioni flessibili. *Tecniche dell'Imballaggio*, 7(5): 441.
- Quast DG, Karel M, Land WM (1972) Development of a mathematical model for oxidation of potato chips as a function of oxygen pressure, extent of oxidation and equilibrium relative humidity. *J Food Sci*, 37: 673.

- Rizvi SSH (1986) Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: Rao MA, Rizvi SSH (eds) *Engineering Properties of Foods*. Marcel Dekker, New York.
- Robertson GL (1993) *Food Packaging: Principles and Practice* (2nd ed). Marcel Dekker, New York, pp. 338-378.
- Simon IB, Labuza TP, Karel M (1971) Computer-aided predictions of food storage stability: oxidative deterioration on a shrimp product. *J Food Sci*, 36: 280.
- Speigel A (1992) Shelf Life Testing. In: Brown WE (ed) *Plastics in Food Packaging*. Marcel Dekker, New York.

Parte V

ESERCIZI DI AUTOVALUTAZIONE

Quest'ultima parte del volume è stata progettata come ausilio per l'attività di autoverifica dell'apprendimento e della comprensione del testo. Per questo, ciascun paragrafo dei capitoli precedenti viene qui riproposto attraverso una brevissima sintesi dei suoi contenuti e accompagnato da una breve serie di esercizi. Si tratta, a seconda dei casi, di domande aperte, domande chiuse a risposta multipla, esercizi di calcolo ed esercizi grafici. I temi e le informazioni presentati nel testo sono pienamente sufficienti per rispondere alle domande e per risolvere gli esercizi, dei quali, infatti, qui non viene presentata la soluzione.

La verifica dell'apprendimento può essere eseguita, indifferentemente, al termine del volume o capitolo per capitolo. È comunque raccomandabile, soprattutto a quanti utilizzano il testo per preparare un esame universitario, svolgere gli esercizi alla fine di ciascun capitolo o almeno di ciascuna parte; a tale scopo alla fine di ogni capitolo è stato inserito un rinvio alle pagine relative agli esercizi di verifica pertinenti.

Capitolo 1 Caratteri generali e terminologia

Terminologia

Qualsiasi settore specialistico si caratterizza per l'uso di termini tecnici che favoriscono la comprensione e il dialogo tra gli addetti; senza la conoscenza della specifica terminologia, l'inserimento professionale e l'aggiornamento tecnico risultano sicuramente più difficili. Il settore dell'imballaggio non fa certamente eccezione e, più di altri forse, si avvale di parole straniere e di neologismi.

1. Proporre una definizione per i termini *packaging*, *packing* e *package*.
2. Che cosa si intende per imballaggio primario, secondario e terziario?
3. Un imballaggio a diretto contatto con l'alimento può essere un imballaggio secondario?
4. Tra una damigiana, un *bag in box*, una scatola di cartone ondulato e un carrello, quale può essere definito imballaggio quaternario?
5. In quale lingua *packaging* è detto *pakkaus*?

Finalità e caratteristiche del packaging

La complessa operazione unitaria di porre un alimento o una bevanda in un contenitore che sia idoneo per la sua conservazione e distribuzione è centrale nel ciclo di preparazione e commercializzazione di qualsiasi prodotto alimentare. Le funzioni del packaging sono numerose e, in una certa misura, anche mutevoli. In termini generali, comunque, è ragionevole fare riferimento a cinque indiscutibili funzioni fondamentali: di contenimento, di protezione, di comunicazione, di servizio e logistica.

1. Proporre la differenza tra funzione di servizio e funzione di comunicazione del packaging alimentare.
2. Indicare quale delle seguenti definizioni si applica al termine "logistica":
 - a. lo studio e l'ottimizzazione del flusso dei prodotti in un ciclo produttivo o distributivo;
 - b. l'applicazione della logica alla soluzione di un problema di packaging.
3. Una stessa macchina di confezionamento può essere utilizzata per prodotti diversi?
4. Indicare almeno tre prodotti alimentari per i quali le esigenze di contenimento appaiono maggiori e più critiche e motivare la scelta.
5. Discutere la centralità dell'operazione di packaging nel ciclo di vita di uno specifico prodotto alimentare fresco.

Statistiche di settore, nazionali e internazionali

L'industria che si occupa di packaging è un eterogeneo comparto che interessa diversi settori, dall'industria chimica a quella metallurgica, dal settore cartotecnico a quello vetrario, dalle imprese che producono macchine, materiali o imballaggi finiti alle aziende di prima e di seconda trasformazione. Nel nostro Paese l'industria di packaging rappresenta da diversi anni una quota del fatturato dell'industria manifatturiera compresa tra il 2,5 e il 3% e garantisce fino all'1,5% del PIL nazionale.

1. Stimare in modo approssimativo, in base ai dati forniti, il costo per chilogrammo degli imballaggi di alluminio, di plastica, di vetro e di materiali cellulosici.
2. Quante sono complessivamente le aziende che si occupano di packaging in Italia?
3. I consumi di imballaggi relativi al settore delle bevande rappresentano un terzo, un quarto o un quinto del totale?
4. Quali materiali sono utilizzati per la produzione di imballaggi in maggiore quantità (espressa in peso)?
5. Per la produzione di imballaggi si utilizza più legno o più acciaio?
6. L'industria dell'imballaggio è più fiorente in Australia o in Africa?

Capitolo 2 Proprietà chimiche

Struttura chimica e arrangiamenti spaziali

Per struttura chimica di un materiale si può intendere l'insieme della *natura chimica* dei costituenti la materia e della loro *organizzazione*; considerando questi due elementi rappresentativi dei solidi utilizzati per produrre imballaggi, si ricavano utili e semplici criteri di classificazione basati sulla natura degli atomi costituenti e sui legami tra atomi e molecole.

1. Quali legami si elidono quando un materiale di confezionamento viene tagliato o si rompe?
2. Elencare e descrivere i principali legami secondari che si instaurano tra le molecole.
3. Definire e descrivere, anche graficamente, il legame idrogeno.
4. Proporre, anche in forma grafica, le differenze di organizzazione tra un materiale cristallino e uno amorfo.
5. Per rompere un legame covalente sono necessari mediamente:
 - a. 10 kcal mol⁻¹;
 - b. 100 kcal mol⁻¹;
 - c. 1000 kcal mol⁻¹;
 - d. 10 000 kcal mol⁻¹;
 - e. 100 000 kcal mol⁻¹.
6. Nel vetro i legami atomici sono:
 - a. sia covalenti sia ionici;
 - b. solo covalenti;
 - c. solo ionici;
 - d. sia covalenti sia metallici.
7. Proporre almeno due tecniche per modificare l'energia superficiale di un materiale.

Proprietà chimiche di interesse per i materiali di packaging

Raramente a queste proprietà sono associate grandezze facilmente e oggettivamente misurabili; in molti casi si ricorre a procedure di valutazione largamente empiriche o di semplice confronto e in altri si misurano alcune proprietà fisiche le cui variazioni sono correlate alla trasformazione chimica. Per i solidi che interessano il food packaging le proprietà chimiche di maggiore interesse possono essere individuate nel comportamento del materiale all'ossidazione e alla combustione, nella bio-deteriorabilità, nella resistenza alla corrosione e nella resistenza agli agenti aggressivi.

1. Proporre le definizioni di *etching*, *leaching* e *weathering* e discutere in modo comparativo tali proprietà.
2. Descrivere, anche graficamente, il test di resistenza ai grassi e agli oli.
3. Indicare quale tra le seguenti è una definizione corretta di *stress cracking*:
 - a. rottura da carichi da impilamento;
 - b. rottura per la pressione interna di liquidi effervescenti;
 - c. rottura per caduta;
 - d. rottura meccanica sotto l'azione di sostanze aggressive;
 - e. rottura per effetto della corrosione.

4. Qual è la forma di ossidazione più rapida che può interessare un materiale plastico o celluloso?
5. Definire ampiamente e in modo comparativo che cosa si intende per biodegradazione, compostabilità e biodeterioramento.
6. Quale polimero plastico brucia con fiamma bluastro?
7. Descrivere almeno due modi diversi per misurare quantitativamente la biodegradabilità di un materiale di confezionamento.
8. Che cosa si intende per formazione di biofilm? Perché è importante per i materiali di food packaging? Quale relazione esiste con le caratteristiche superficiali di un materiale?
9. Indicare quali tra le seguenti affermazioni sono vere:
 - a. i materiali sintetici mostrano la cosiddetta recalcitranza all'attacco microbico;
 - b. i materiali naturali non mostrano recalcitranza all'attacco microbico;
 - c. più basso è il peso molecolare, maggiore è la recalcitranza;
 - d. più basso è il peso molecolare, minore è la recalcitranza.

Capitolo 3 Proprietà fisiche (I): proprietà di superficie, termiche, meccaniche ed elettromagnetiche

Tensione superficiale, bagnabilità e adesività

La conoscenza delle proprietà di superficie di un materiale è di fondamentale importanza per il successo di operazioni tecnologiche quali l'adesione e la stampa, per l'ottimizzazione di alcune proprietà, come la repellenza all'acqua e agli oli e la brillantezza, e per caratterizzare superfici, prima e dopo specifici trattamenti realizzati per migliorarne le prestazioni.

1. Discutere in modo comparativo i concetti di “tensione superficiale” e di “tensione interfacciale”.
2. Proporre diverse unità di misura congrue per esprimere la tensione superficiale.
3. Porre in ordine di tensione superficiale crescente i seguenti materiali di interesse per il packaging, proposti in ordine alfabetico:
 - a. acqua;
 - b. inchiostri da stampa;
 - c. PA 6.6;
 - d. PE;
 - e. PET.
4. Discutere le relazioni tra angolo di contatto e bagnabilità, specificando quando un solido può essere definito non bagnabile.
5. Proporre almeno due tecniche per modificare l'energia superficiale di un materiale.

Proprietà termiche

In termini generali sono le proprietà che descrivono il comportamento di un materiale alle sollecitazioni termiche, nel corso di un processo di scambio termico o in conseguenza di una variazione di temperatura (riscaldamento, raffreddamento). Trasferimenti di calore possono riguardare gli imballaggi alimentari durante le operazioni di risanamento termico (pastorizzazione o sterilizzazione post-confezionamento) oppure durante la produzione o la chiusura (saldatura) del contenitore; le variazioni di temperatura sono, in genere, quelle che riguardano le condizioni di stoccaggio o di distribuzione.

1. Proporre le definizioni di conducibilità e capacità termica e discutere in modo comparativo tali proprietà.
2. A parità di spessore, la conducibilità termica del vetro è:
 - a. superiore a quella del polipropilene;
 - b. inferiore a quella del polipropilene;
 - c. uguale a quella del polipropilene.
3. Unità di misura della capacità termica sono:
 - a. kcal °C⁻¹;
 - b. °C kcal⁻¹;
 - c. J K;
 - d. J K⁻¹;
 - e. J h °C;

- f. $\text{kcal m}^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ s}^{-1}$;
 g. $^\circ\text{C kcal}^{-1} \text{ m}^{-2}$.
4. Spiegare quale può essere l'utilità pratica di conoscere il coefficiente di dilatazione termica di un materiale di confezionamento:
- evitare che, per effetto del riscaldamento, durante il trasporto la dilatazione del prodotto porti a rottura il carico, stretto in un imballaggio con bassa dilatazione termica;
 - evitare che, per effetto del riscaldamento, la dilatazione provochi la perdita di tenuta di un accessorio di chiusura a causa di una differente dilatazione di imboccatura e tappo;
 - evitare che, per effetto del riscaldamento durante il trasporto, la dilatazione porti alla perdita di tenuta di un sistema di contenimento come un carico avvolto in stretch film o affardellato con reggette.
5. Il contenuto energetico di un materiale:
- corrisponde all'energia richiesta per la sua produzione;
 - corrisponde alla sua capacità saldante;
 - corrisponde alla quantità di energia ricavabile dalla sua combustione;
 - corrisponde alla sua capacità di isolamento termico;
 - si misura in mJ kg^{-1} ;
 - si misura in $\text{mJ kg } ^\circ\text{C}$;
 - si misura in $\text{mJ kg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ h}^{-1}$.
6. Che cosa si intende per temperatura di transizione? Indicarne almeno tre di interesse per i materiali di packaging.
7. A che cosa corrisponde il simbolo T_g ? Proporne una definizione estesa.

Proprietà meccaniche

La conoscenza delle prestazioni meccaniche di un imballaggio, o di un materiale di confezionamento, è sempre fondamentale per valutare l'idoneità per un determinato impiego e per discriminare tra materiali simili; le prestazioni meccaniche sono, infatti, sempre comprese nelle specifiche tecniche che accompagnano la fornitura di un materiale.

- Porre in ordine di massa volumica crescente i seguenti materiali di interesse per il packaging, proposti in ordine alfabetico:
 - acciaio;
 - alluminio;
 - banda stagnata;
 - cellophane;
 - polistirene;
 - vetro.
- Il coefficiente di frizione di un materiale è:
 - il rapporto tra la forza che si oppone allo scorrimento e la forza peso;
 - la forza che si oppone allo scorrimento;
 - il rapporto tra la forza peso e la forza che si oppone allo scorrimento;
 - il prodotto tra la forza che si oppone allo scorrimento e la forza peso.
- Un alto coefficiente di frizione significa alta o bassa velocità di confezionamento?
- Proporre i criteri di classificazione delle forze che possono sollecitare un imballaggio per alimenti, fornendo per ciascuna un adeguato e verosimile esempio.

5. Motivare le principali ragioni per cui le prove di resistenza alla trazione dei materiali di confezionamento sono condotte più spesso di quelle di resistenza alla compressione.
6. Fornire almeno due diverse unità di misura congrue per esprimere lo sforzo in una sollecitazione tensile.
7. Se in una prova di trazione il carico alla rottura è pari a 150 N, la larghezza del provino è 20 mm e lo spessore 35 μm , lo sforzo alla rottura è pari a:
 - a. 214,3 MPa;
 - b. 214,3 N mm^{-2} ;
 - c. 10,5 N mm^{-2} ;
 - d. 2143 N;
 - e. 150 N.
8. Spiegare che cosa si intende per duttilità e per fragilità di un materiale.
9. Calcolare la grammatura di un film di PP ($\rho = 0,88 \text{ g cm}^{-3}$) che ha spessore di 25 μm .
10. Calcolare la densità di un materiale che ha uno spessore di 100 μm e una grammatura di 250 g m^{-2} .
11. Come si misura il “modulo di rottura”?
 - a. tracciando un segmento lineare tra l’origine degli assi e il limite di rottura e calcolandone la pendenza;
 - b. tracciando un segmento lineare tra il limite di elasticità e il limite di rottura e calcolandone la pendenza;
 - c. dividendo il modulo di elasticità per il limite di rottura;
 - d. normalizzando per la deformazione il limite di rottura.
12. Le vibrazioni indotte da un trasporto in camion hanno frequenze maggiori o minori di quelle provocate da un trasporto via treno?
13. Descrivere sommariamente la misura di resilienza che è possibile effettuare con uno strumento a pendolo.

Proprietà elettromagnetiche

Le proprietà elettromagnetiche descrivono il comportamento di un materiale sottoposto a irraggiamento con radiazioni elettromagnetiche luminose o non luminose. Le frequenze delle onde elettromagnetiche possono coprire un vastissimo intervallo di valori e lo spettro di radiazioni che può interessare i materiali di packaging è molto ampio, potendo variare dalle lunghezze d’onda delle radiazioni ionizzanti a quelle delle onde radio.

1. Proporre la relazione che esiste tra lunghezza d’onda e frequenza di una radiazione elettromagnetica.
2. Spiegare per quale motivo è interessante conoscere il comportamento dei materiali di confezionamento ai raggi x e γ .
3. Descrivere il tipo di interazione con la materia di radiazioni a corta lunghezza d’onda (per esempio i raggi X) e a elevata lunghezza d’onda (per esempio le microonde).
4. L’opacità (*haze*) è:
 - a. il rapporto tra l’intensità luminosa incidente e l’intensità luminosa riflessa con identico angolo;
 - b. la percentuale di luce trasmessa che viene deviata di un angolo superiore a $2,5^\circ$;
 - c. nessuna delle risposte precedenti è esatta.

5. La brillantezza (*gloss*) di un materiale è:
 - a. la percentuale di luce trasmessa che viene deviata di un angolo superiore a $2,5^\circ$;
 - b. il rapporto tra l'intensità luminosa incidente e quella riflessa con identico angolo;
 - c. nessuna delle risposte precedenti è esatta.
6. Motivare l'utilità di raccogliere lo spettro di trasmissione IR per un materiale sottile e trasparente.
7. Qual è l'intervallo di frequenze tipico delle microonde?
8. Definire che cosa si intende per materiali suscettori e indicare quali applicazioni trovano nel settore del food packaging.
9. Lo spettro di radiazioni visibili utile per caratterizzare la trasparenza e il colore di un materiale varia nell'intervallo:
 - a. 200-400 nm;
 - b. 200-800 nm;
 - c. 400-800 nm;
 - d. 800-1200 nm.
10. Quale tra le seguenti è una corretta formulazione della legge di Lambert-Beer?
 - a. $I = I_0 \exp(-\epsilon cl)$
 - b. $I_0 = I \exp(-\epsilon cl)$
 - c. $I = I_0 \exp(-1/\epsilon cl)$
 - d. $I = 1/\epsilon cl$
 - e. $I = I_0 (-\epsilon cl)$

Capitolo 4 Proprietà fisiche dei materiali di packaging (II): proprietà diffusionali

Permeazione di gas e vapori

I fenomeni di trasporto di massa degli aeriformi attraverso gli imballaggi e i materiali di confezionamento alimentare sono di straordinaria importanza perché, quasi sempre, a essi sono correlati eventi che condizionano la qualità e la sicurezza dei prodotti confezionati. La comprensione di questi fenomeni di trasporto, la capacità di misurarli e di comprenderne le conseguenze sono elementi fondamentali della cultura tecnica e scientifica dell'esperto di food packaging, consentendogli sia di distinguere adeguatamente i diversi materiali e le forme di confezionamento, sia di gestire correttamente i problemi di shelf life.

Descrizione fenomenologica della permeazione

Il passaggio di un aeriforme attraverso un imballaggio può avvenire solo attraverso delle discontinuità della sua struttura o del suo materiale, anche se queste possono essere estremamente ridotte e persino invisibili a occhio nudo.

1. Elencare le quattro tipologie di discontinuità attraverso le quali è possibile il passaggio di aeriformi e discuterne le particolarità e le differenze.
2. Discutere le differenze tra flusso capillare e permeazione.
3. Quali tra le seguenti unità di misura sono congrue per il coefficiente di diffusione?
 - a. $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$;
 - b. $\text{cm}^{-3} \text{bar}^{-1}$;
 - c. cm s^{-1} ;
 - d. $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

Descrizione quantitativa della permeazione

È indispensabile disporre di parametri che rappresentino efficacemente la permeabilità dei materiali e che consentano, quindi, di differenziarli adeguatamente nonché di impostare una previsione degli effetti sugli alimenti della trasmissione di aeriformi attraverso l'imballaggio.

1. Scrivere la legge di Henry, mettendo in relazione la concentrazione del permeante nella matrice permeabile con la sua pressione parziale.
2. Rappresentare graficamente il tempo di ritardo e lo stato stazionario della permeazione ammettendo una forza motrice costante.
3. Nella diffusione attivata il tempo di ritardo è:
 - a. direttamente proporzionale al quadrato dello spessore e inversamente proporzionale al coefficiente di diffusione;
 - b. inversamente proporzionale al quadrato dello spessore e direttamente proporzionale al coefficiente di diffusione;
 - c. nessuna delle risposte precedenti è esatta.
4. Scrivere unità di misura congrue per il coefficiente di permeabilità utilizzando unità diverse per la pressione e lo spessore.

5. Il coefficiente di permeabilità è pari:
 - a. al prodotto del coefficiente di diffusione per il tempo di ritardo;
 - b. al prodotto del coefficiente di diffusione per la costante di solubilità;
 - c. al rapporto tra il coefficiente di diffusione e la costante di solubilità;
 - d. al prodotto della permeabilità per lo spessore;
 - e. al prodotto del coefficiente di diffusione per il quadrato dello spessore diviso 6 volte il tempo di ritardo.
6. Il coefficiente di diffusione è:
 - a. direttamente proporzionale al quadrato dello spessore e inversamente proporzionale al tempo di ritardo;
 - b. inversamente proporzionale al quadrato dello spessore e direttamente proporzionale al tempo di ritardo;
 - c. nessuna delle risposte precedenti è esatta.
7. Dimostrare che le unità di misura della KP possono essere: $\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}$.

Fattori che influenzano la permeabilità

Le variabili che influenzano l'adsorbimento, la solubilità e la diffusione degli aeriformi influenzano la permeabilità; appartengono a quattro categorie: *natura del materiale*, *natura del permeante*, *fattori tecnologici* e *condizioni ambientali*.

1. Quanti ordini di grandezza separano il coefficiente di permeabilità più elevato da quello più basso?
2. Potendo aumentare la cristallinità di un polimero la sua permeabilità ai gas:
 - a. aumenta;
 - b. diminuisce;
 - c. resta invariata;
 - d. dipende dal materiale.
3. Proporre una definizione del concetto di "selettività" e fornire qualche valore per i polimeri più comuni.
4. Rappresentare graficamente l'effetto dello spessore sulla permeabilità.
5. Discutere l'effetto della temperatura sul coefficiente di permeabilità e scrivere l'equazione di Arrhenius.

Coefficiente di permeabilità, permeabilità, velocità di trasmissione

Numerosi enti di formazione hanno introdotto negli ultimi decenni standard e procedure di misura accurati e proposto parametri diversi dal coefficiente di permeabilità per esprimere le misure di trasmissione di gas e vapori che sono da tempo nella prassi dei laboratori di ricerca e di testing sui materiali di confezionamento.

1. Proporre una definizione pertinente per OTR e PO_2 .
2. Se la KP del materiale x è 100 e il suo spessore è 12 μm , quanto vale la permeabilità?
3. Unità di misura congrue per la velocità di trasmissione dei gas (GTR) sono:
 - a. $\text{mL } \mu\text{m cm}^2 \text{bar}^{-2} \text{h}^{-1}$;
 - b. $\text{mL } \mu\text{m m}^{-2} \text{bar}^{-1} 24\text{h}^{-1}$;
 - c. $\text{mL m}^{-2} 24\text{h}^{-1}$.

4. Calcolare la OTR in aria di un materiale che ha KPO_2 1000 e spessore 10 μm .
5. Scrivere la relazione che correla GTR a KP .
6. Utilizzando le unità del sistema internazionale (SI), la permeabilità si misura in:
 - a. $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$;
 - b. $\text{mol s}^{-1} \text{N}^{-1}$;
 - c. $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^2 \text{Pa}^{-1}$;
 - d. $\text{mol N m}^{-2} \text{s}^{-2}$.

Velocità di trasmissione del vapor d'acqua

Nel caso della trasmissione del vapor d'acqua la forza motrice della diffusione corrisponde alla differenza di tensione del vapore tra le due facce del materiale e dipende dalla differenza di umidità relativa e dalla temperatura. È infatti noto che la tensione di vapore dell'acqua pura (WVP) varia in modo esponenziale al variare della temperatura secondo l'equazione di Clausius Clapeyron.

1. Proporre temperature e delta di umidità relativa delle condizioni di misura cosiddette "tropicali" e "temperate".
2. Sapendo che la tensione di vapore dell'acqua pura vale 23,33 mbar a 20 °C, calcolare la forza motrice in mbar alla stessa temperatura nel caso di una bottiglia di plastica piena d'acqua, in un ambiente condizionato con il 30% di umidità relativa.
3. Se per un dato materiale la $WVTR$ in condizioni tropicali vale 100, quanto vale se la differenza di umidità relativa (alla stessa temperatura) viene portata al 45%?
4. Indicare quale tra le seguenti è l'espressione da applicare per convertire una misura di $WVTR$ in condizioni tropicali nella corrispondente in condizioni temperate:
 - a. $WVTR_{CI} = (WVTR_{CT} / WVP_{CI}) WVP_{CT}$
 - b. $WVTR_{CI} = (WVTR_{CT} / WVTR_{CT}) WVP_{CI}$
 - c. $WVTR_{CI} = (WVP_{CT} / WVP_{CT}) WVTR_{CI}$
 - d. $WVTR_{CI} = (WVTR_{CT} / WVP_{CT}) WVP_{CI}$

Tecniche di misura della permeabilità ai gas e al vapor d'acqua

Per quanto siano note le caratteristiche di permeabilità dei singoli polimeri, il grande numero di fattori che può condizionare il fenomeno di trasmissione e l'esigenza di dati accurati per poter correlare la stabilità di un prodotto alimentare confezionato alle prestazioni dell'imballaggio impongono un'attività di misura continua e rigorosa. Tutti i dispositivi utilizzati per misurare la permeabilità possono essere rappresentati schematicamente da una cella divisa in due semicelle da una superficie nota del materiale che si intende testare e sulle cui facce viene creata una differenza di pressione parziale del gas o del vapore considerato.

1. Proporre graficamente gli schemi di funzionamento dei dispositivi isostatici e quasi-isostatici per la misura della permeabilità.
2. Indicare quali, tra le seguenti, sono procedure per misure di permeabilità ai gas:
 - a. metodo gravimetrico;
 - b. metodo quasi-isostatico;

- c. metodo dinamico;
 - d. metodo statico;
 - e. metodo delle pressioni assolute;
 - f. metodo isostatico.
3. Nelle misure di permeabilità al vapor d'acqua con il *dish method* quale sostanza viene posta all'interno della tazza?
 - a. CaCl_2 ;
 - b. H_2O ;
 - c. NaCl ;
 - d. mercurio;
 - e. una soluzione satura.
 4. Disegnare le curve che rappresentano, in un diagramma volume permeato vs tempo, la permeazione in un sistema ad accumulo e in un sistema isostatico.
 5. Che cosa viene misurato nel metodo cosiddetto “dinamico” per la determinazione della *WVTR*?
 - a. la temperatura corrispondente a una determinata variazione di umidità relativa;
 - b. il tempo necessario affinché si abbia una determinata variazione di umidità relativa;
 - c. la quantità di acqua corrispondente a una determinata variazione di umidità relativa;
 - d. la quantità di acqua permeata in un determinato intervallo di tempo.

Migrazione e altri fenomeni di trasporto di massa

Ancora più importanti, dal punto di vista della sicurezza alimentare, sono quei fenomeni di trasporto relativi all'interfaccia alimento/imballaggio che possono riguardare il trasferimento di sostanze dall'imballaggio all'alimento (migrazione o cessione) o eventi di assorbimento/adsorbimento dall'alimento all'imballaggio.

Fenomeni di interazione

Il sistema food packaging è, di fatto, un sistema a tre componenti (alimento/imballaggio/ambiente), ciascuno dei quali può entrare in relazione con ciascun altro, dando luogo a qualche fenomeno di interazione generalmente di una qualche rilevanza per l'integrità e la qualità dei componenti interessati.

1. Spiegare, con qualche esempio pertinente, il fenomeno definito “migrazione negativa”.
2. Discutere le differenze tra un fenomeno di cessione e uno di migrazione.
3. Proporre due esempi per i fenomeni di interazione all'interfaccia imballaggio/ambiente.

Potenziali migranti e meccanismi della migrazione

Le sostanze che possono trasferirsi dalle materie plastiche agli alimenti sono classificabili in tre categorie fondamentali. Il fenomeno di trasferimento dall'imballaggio all'alimento avviene con modalità diverse – in funzione delle proprietà del migrante, della matrice che lo contiene e della fase a contatto – che sono state classificate in vario modo.

1. Quale categoria di potenziali migranti appare la più problematica e per quali ragioni?
2. Rappresentare graficamente il cosiddetto fenomeno di “migrazione spontanea”.

3. Spiegare il significato dell'acronimo *NIAS* e discutere l'importanza del problema per la sicurezza degli alimenti.
4. Proporre almeno una molecola volatile, potenziale migrante dai materiali plastici.
5. Con la definizione migrazione per contatto si intende:
 - a. un fenomeno di contaminazione accidentale;
 - b. il trasferimento di migranti volatili con alta velocità di diffusione;
 - c. il trasferimento di migranti che avviene per contatto tra alimento e imballaggio;
 - d. quella che segue una migrazione negativa.

Previsione della migrazione

La previsione della migrazione è la possibilità di conoscere a priori l'entità e/o la dinamica della migrazione di una sostanza, da un materiale a una fase a contatto, note alcune informazioni di base e attraverso un modello di calcolo affidabile. I modelli che si utilizzano più comunemente sono quelli deterministici, che consentono di ottenere prudenzialmente una sovrastima della possibile contaminazione.

1. Discutere, presentandoli anche graficamente, i modelli semplificati di previsione detti di "migrazione totale a tempo infinito" e di "migrazione all'equilibrio".
2. Indicare quale tra le seguenti espressioni è applicabile per una stima del massimo livello di contaminazione per migrazione:

$$a. \quad C_{F,eq} = \frac{C_{p,0}}{A + \frac{1}{K_{PF}}}$$

$$b. \quad C_{F,eq} = \frac{C_{p,0}}{1 + \frac{K_{PF}}{A}}$$

$$c. \quad C_{F,eq} = \frac{C_{p,0}}{A + \frac{1}{K_{PF}}}$$

3. Discutere l'importanza dei rapporti "A" e "a", descrivendone il significato e come sia possibile convertire uno nell'altro.
4. Discutere, presentandoli anche graficamente, gli effetti sulla migrazione dei coefficienti di diffusione (*D*) e di ripartizione (*K_{PF}*).
5. Se in una specifica situazione la migrazione dopo 4 giorni è pari a 0,5 mg, stimare quella che potrebbe determinarsi dopo 15 giorni.
6. La velocità di migrazione (*dm/dt*):
 - a. è costante nel tempo;
 - b. cresce nel tempo;
 - c. diminuisce nel tempo;
 - d. è indipendente dalla temperatura;
 - e. è dipendente dalla temperatura.

Idoneità alimentare e legislazione

Per le numerose e diverse funzioni che sono richieste a un imballaggio alimentare, non è facile definire con un'unica espressione ciò che deve intendersi come sua idoneità. Quella alimentare, comunque, riguarda fundamentalmente la sicurezza del materiale destinato a entrare in contatto con gli alimenti, che non deve causare modificazioni o contaminazioni, siano queste di natura chimica, microbiologica o sensoriale. Le questioni relative alla migrazione sono ovviamente centrali in questo tema e il controllo dell'idoneità alimentare dei materiali d'imballaggio e dei contenitori è disciplinata, nel nostro Paese e in Europa, da molto tempo.

1. Discutere in modo comparativo i concetti di "idoneità funzionale" e "idoneità alimentare" di un imballaggio.
2. Presentare e discutere i principi fondamentali, comuni alle norme nazionali ed europee, in tema di idoneità alimentare di un oggetto destinato al contatto con gli alimenti.
3. Che cosa significano gli acronimi *MCA* e *FCM*?
4. Indicare quali materiali, tra i seguenti, non sono ancora regolamentati a livello europeo ma lo saranno prossimamente:
 - a. cellulosa rigenerata (cellophane);
 - b. acciai inossidabili;
 - c. bande stagnate e cromate;
 - d. alluminio;
 - e. altri metalli e leghe (ghisa, rame);
 - f. legno, sughero;
 - g. tessili.
5. La legge vieta espressamente l'utilizzo di imballaggi che siano fatti di:
 - a. alluminio;
 - b. acciaio inossidabile;
 - c. piombo;
 - d. leghe metalliche con più del 10% di piombo;
 - e. qualsiasi materiale contenente più dello 0,03% di arsenico;
 - f. metalli stagnati con stagno contenente più dell'1% di piombo.

Conformità di composizione e limiti di migrazione

Per i materiali disciplinati da apposite normative l'idoneità alimentare dipende sempre dalla cosiddetta "conformità di composizione" e in molti casi da requisiti di purezza, da limiti di migrazione globale e da limiti di migrazione specifica.

1. Discutere significato e contenuto delle cosiddette "liste positive".
2. Definire e discutere in modo comparativo i concetti di "migrazione specifica" e di "migrazione globale".
3. Proporre e discutere comparativamente le due modalità di espressione del limite di migrazione globale e di come sia possibile convertire una nell'altra.
4. Un imballaggio plastico è ritenuto idoneo al contatto con gli alimenti se nel controllo della migrazione globale:
 - a. cede meno di 60 mg per kg di solvente simulante;
 - b. cede meno di 60 mg per kg di materiale di imballaggio.

5. Il limite di migrazione globale si esprime in mg kg^{-1} per:
 - a. oggetti di capacità $< 500 \text{ mL}$ e $> 10 \text{ L}$;
 - b. oggetti di capacità $\geq 500 \text{ mL}$ e $\leq 10\,000 \text{ mL}$;
 - c. oggetti riempibili;
 - d. oggetti la cui superficie di contatto non può essere calcolata;
 - e. nessuna delle precedenti risposte è esatta.
6. Il controllo della migrazione specifica si esegue:
 - a. nei liquidi simulanti;
 - b. negli alimenti che sono stati a contatto con l'imballaggio;
 - c. estraendo con solvente provini di materiale;
 - d. solo in caso di contestazione;
 - e. quando previsto.
7. I solventi simulanti utilizzati per le prove di migrazione e indicati come "A" e "C", sono rispettivamente:
 - a. acqua distillata e acido acetico al 3%;
 - b. etanolo al 10% e olio di oliva;
 - c. acqua distillata e olio di oliva;
 - d. olio di oliva e acido acetico al 3%;
 - e. acqua distillata ed etanolo al 10%.
8. La tolleranza ammessa nelle prove di migrazione globale con solvente oleoso è:
 - a. 2 ppm o 1 mg dm^{-2} ;
 - b. 6 ppm o 1 mg dm^{-2} ;
 - c. 10 ppm o 3 mg dm^{-2} ;
 - d. 20 ppm o 3 mg dm^{-2} ;
 - e. 30 ppm o 6 mg dm^{-2} ;
 - f. 20 ppm o 6 mg dm^{-2} .
9. L'olio eventualmente assorbito dal provino nelle prove di migrazione:
 - a. invalida la prova;
 - b. deve essere estratto con pentano;
 - c. deve essere estratto con tricloro trifluoro etano;
 - d. deve essere estratto con cloroformio;
 - e. deve essere estratto con acido acetico al 3%;
 - f. deve essere estratto con etanolo al 10%.
10. Discutere il significato e l'applicabilità dei "coefficienti di riduzione".
11. Che cosa rappresentano i test di migrazione *single side*?
 - a. test di migrazione specifica;
 - b. test di migrazione di una singola sostanza;
 - c. test di previsione della migrazione;
 - d. test di migrazione condotti su una sola faccia del materiale.
12. Discutere modalità e significato dei test di idoneità alimentare degli accessori di chiusura.

Altri aspetti del controllo di idoneità alimentare

L'evoluzione delle conoscenze, le aspettative dei consumatori e nuove problematiche sociali hanno determinato l'introduzione di aspetti dell'idoneità alimentare che trascendono i controlli di migrazione e di idoneità di costituzione.

1. Il simbolo



- a. è obbligatorio su tutti gli imballaggi destinati al contatto con gli alimenti;
 - b. è equivalente alla dicitura “per alimenti”.
2. Definire e discutere il concetto di barriera funzionale, indicando la concentrazione ritenuta *threshold of regulation*.
3. Le materie plastiche riciclate:
- a. non possono essere poste a contatto con gli alimenti;
 - b. possono, se adeguatamente preparate, essere poste a contatto con gli alimenti;
 - c. il loro uso quali *FCM* è disciplinato dal 2008;
 - d. il loro uso quali *FCM* è disciplinato dal 1998.
4. Descrivere modalità e finalità del “test di Robinson”.

Capitolo 5 Vetro e imballaggio in vetro

Tra tutti i materiali di imballaggio il vetro è certamente il più antico. Si ritiene, infatti, che il suo impiego risalga ad almeno 3000-3500 anni fa, quando si cominciarono a lavorare, per ricavarne oggetti utili, blocchi di vetro naturale di origine vulcanica (ossidiana).

Struttura chimica del vetro

Il vetro è un solido inorganico, non metallico, definito anche solido amorfo, prodotto per fusione e raffreddato senza cristallizzazione. L'elevata viscosità del materiale fuso e la rapidità con la quale viene eseguito il raffreddamento impediscono agli atomi di disporsi in geometrie ordinate che caratterizzano lo stato cristallino.

1. La percentuale minima di silice nei vetri destinati al contatto alimentare è:
 - a. 99%;
 - b. 80%;
 - c. 70%;
 - d. 60%.
2. Spiegare la funzione degli ingredienti della miscela vetrificante detti "fondenti".
3. Discutere le ragioni dell'utilità di utilizzare il rottame di vetro nella produzione di vetro.
4. Rappresentare graficamente la struttura fondamentale di un vetro dopo l'aggiunta degli ingredienti fondenti.

Produzione del vetro

Le tanto apprezzate doti di trasparenza e inerzia chimica del vetro derivano dall'organizzazione amorfa dei suoi costituenti, che viene raggiunta attraverso il processo di vetrificazione. Per far perdere ogni specificità individuale ai componenti della massa vetrificante e realizzare lo stato amorfo, le materie prime vengono riscaldate e fuse in un processo che richiede un grande dispendio energetico.

1. Qual è la massima temperatura che si raggiunge nel corso della produzione del vetro?
2. A quale temperatura inizia la fusione degli ingredienti vetrari?
3. Qual è la temperatura del bolo di vetro che esce dalla fornace?

Proprietà fisiche e chimiche del vetro

Il vetro è un materiale tipicamente fragile, che in seguito a una sollecitazione tensile risponde in modo elastico fino a un certo valore di sforzo, oltre il quale si rompe; al contrario, il vetro resiste senza rompersi a notevoli carichi compressivi. Le proprietà meccaniche del vetro, tuttavia, non sono le più importanti per il suo impiego quale materiale di food packaging.

1. Indicare quali tra i seguenti valori di densità sono appropriati per il vetro:
 - a. 1,2-1,7 g cm⁻³;
 - b. 2,2-2,7 g cm⁻³;
 - c. 3,2-3,7 g cm⁻³.

2. Proporre una definizione del concetto di “frattura fragile”.
3. Il vetro è il materiale con il coefficiente di espansione termica più basso o più alto tra quelli impiegati per il food packaging?
4. La trasmissione di un vetro sodico calcico nella regione UV è molto alta o molto bassa?
5. Descrivere e proporre una motivazione valida per il test di resistenza al brusco raffreddamento (*thermal shock resistance*).
6. Descrivere e commentare i fenomeni di attacco acido e alcalino dei vetri.

Tecnologie di produzione di contenitori di vetro

Bottiglie, flaconi, barattoli e vasi di vetro si producono, fondamentalmente, attraverso due tecniche non molto dissimili tra loro. In entrambe si fa uso di due stampi diversi. Nel primo si forma l'imboccatura e un abbozzo della cavità, mentre nel secondo viene acquisita la forma finale.

1. Descrivere comparativamente le tecniche “presso-soffio” e “soffio-soffio”.
2. La temperatura del vetro nello stampo finitore è di circa:
 - a. 150-200 °C;
 - b. 250-300 °C;
 - c. 350-400 °C;
 - d. 450-500 °C.
3. Proporre il significato della parola annealing e descrivere l'operazione che indica e i vantaggi che determina nella fabbricazione di corpi cavi di vetro.
4. La ricottura dei contenitori di vetro avviene a:
 - a. 1250 °C;
 - b. 1050 °C;
 - c. 850 °C;
 - d. 750 °C;
 - e. 650 °C;
 - f. 550 °C;
 - g. tutte le risposte sono sbagliate.

Tecniche di rafforzamento dei contenitori di vetro

Negli ultimi anni la tecnologia di produzione dei corpi cavi di vetro ha subito importanti evoluzioni, finalizzate alla realizzazione di imballaggi più leggeri ma con superiori doti di resistenza meccanica, e il peso dei contenitori di vetro è stato dimezzato rispetto a quello di 30-40 anni fa.

1. Descrivere comparativamente i processi detti *cold end* e *hot end*.
2. Nel trattamento a caldo si utilizzano soluzioni di:
 - a. tetracloruro di stagno (SnCl_4);
 - b. tetracloruro di titanio (TiCl_4);
 - c. ossido di stagno (SnO_2);
 - d. ossido di titanio (TiO_2).

2. Descrivere comparativamente i processi detti “tempra termica” e “tempra chimica”.
3. Descrivere sinteticamente la tecnica di pre-etichettatura, elencandone tutti i vantaggi.

Ceramiche e altre terrecotte

Convenzionalmente, il termine “ceramica” indica un’ampia categoria di materiali ottenuti per cottura di specifiche argille, quali *laterizi, maioliche, gres, terraglie, porcellane e faenze*.

1. Proporre una definizione univoca di “materiale ceramico”.
2. Discutere i possibili rischi tossicologici legati alla manifattura di questi contenitori.
3. Gli oggetti di ceramica sono disciplinati da leggi nazionali o europee?

Capitolo 6 Metalli e imballaggio metallico

I metalli impiegati per la produzione di imballaggi e di materiali destinati al contatto con alimenti e bevande non sono quasi mai utilizzati in forma pura bensì sotto forma di leghe, selezionate per le loro specifiche proprietà. Di interesse quali *food contact materials* sono, fondamentalmente, le leghe di alluminio, gli acciai inossidabili e gli acciai rivestiti.

Alluminio

Solamente il 10% circa dell'alluminio impiegato nel nostro Paese è destinato al settore del packaging, ma oltre il 90% di questa quota viene utilizzato a contatto con gli alimenti. L'alluminio è il più recente tra i materiali usati per il packaging ma il suo consumo per applicazioni di imballaggio sia flessibile sia rigido e semirigido si è accresciuto enormemente negli ultimi anni. L'alluminio è, per abbondanza, il terzo elemento, dopo ossigeno e silicio, e il primo metallo della crosta terrestre, dove si trova sotto forma di minerali complessi dai quali si ricava in forma di metallo puro per elettrolisi. Per il packaging si impiegano numerose leghe di alluminio diverse per proprietà meccaniche, lavorabilità, attitudine alla saldatura e resistenza alla corrosione, ma sempre con un titolo molto elevato del metallo leggero.

1. Quali dei seguenti metalli si trovano più frequentemente in lega con l'alluminio?
 - a. stagno, rame;
 - b. magnesio, manganese;
 - c. cromo, magnesio;
 - d. manganese, stagno;
 - e. silicio, magnesio.
2. Indicare da quali tra i seguenti minerali è possibile ricavare per elettrolisi alluminio in forma di metallo puro:
 - a. caolino;
 - b. mica;
 - c. bauxite;
 - d. magnetite;
 - e. limonite.
3. L'alluminio anodizzato si trova nello stato di immunità nell'intervallo di pH:
 - a. 5,5-7,5;
 - b. 7,5-12,0;
 - c. 2,8-8,0;
 - d. 3,5-7,0.
4. Indicare quali delle seguenti affermazioni sono vere:
 - a. l'alluminio tende spontaneamente ad autopassivarsi;
 - b. l'alluminio viene passivato mediante anodizzazione;
 - c. l'alluminio viene passivato mediante rivestimento con ossidi di stagno;
 - d. tutte le precedenti risposte sono errate.
5. L'elettrolisi per liberare l'alluminio metallico dall'ossido di alluminio richiede intensità di corrente pari a:
 - a. 50 000-150 000 kA;
 - b. 10 000-50 000 kA;

- c. 50 000 000-150 000 000 A;
- d. 10 000 000-50 000 000 A;
- e. 500 000-1 500 000 kA;
- f. 500 000-1 500 000 A.

Banda stagnata e altri acciai rivestiti

La banda stagnata è il più antico dei materiali metallici impiegati per il condizionamento degli alimenti, sebbene la sua struttura attuale sia parecchio diversa da quella delle prime bande stagnate prodotte fin dalla fine del Seicento. I rivestimenti sono prevalentemente a base di ossidi di stagno, ma oggi anche di ossidi di cromo e di vernici polimeriche. Il rivestimento non supera mai lo 0,5% dello spessore totale, ma può incidere sul costo finale anche per oltre il 10%.

1. Proporre una definizione del termine “acciaio” con specifico riferimento alla struttura chimica della lega.
2. Proporre il significato e la traduzione della sigla TFS e discutere vantaggi e svantaggi dei materiali corrispondenti.
3. Il termine banda stagnata è generalmente riferito a:
 - a. un lamierino di acciaio con spessore variabile tra 0,15 e 0,5 mm ottenuto per fusione, ricoperto di stagno per anodizzazione;
 - b. un lamierino di acciaio con spessore variabile tra 0,15 e 0,5 mm ottenuto per laminazione, ricoperto di stagno per via elettrolitica;
 - c. un lamierino di acciaio inossidabile con spessore variabile tra 0,15 e 0,5 mm, ricoperto di stagno per fusione;
 - d. un lamierino di acciaio con spessore variabile tra 0,15 e 0,5 mm ottenuto per fusione, ricoperto di stagno per laminazione.
4. Il film di passivazione (Sn_{ox}) in una banda stagnata:
 - a. è più spesso dello strato di stagno;
 - b. è più spesso dello strato di lega Sn/Fe;
 - c. è più sottile dello strato di stagno;
 - d. è più sottile dello strato di lega Sn/Fe.

Acciai inossidabili

Gli acciai inossidabili sono leghe ferrose che contengono almeno l'11% di cromo. L'American Iron and Steel Institute classifica quasi un centinaio di acciai inossidabili diversi. Le principali caratteristiche degli acciai inossidabili sono riconducibili a elevata resistenza meccanica, conducibilità termica e inerzia.

1. Quali sono le tre principali classi di acciai inossidabili e qual è quella maggiormente impiegata nel campo del food packaging?
2. Indicare quali valori di densità sono appropriati per un acciaio inossidabile:
 - a. 7,75-8,1 g cm⁻³
 - b. 4,75-6,1 g cm⁻³
 - c. 2,75-3,1 g cm⁻³
3. Proporre una definizione del concetto di “bassa ritentività microbica”.

Contenitori di metallo

Oltre ai ben noti barattoli o scatole metalliche, utilizzate per le conserve alimentari, esistono diverse altre forme di condizionamento in imballaggi metallici. I metalli utilizzati nelle applicazioni di food packaging sono forse poco numerosi, ma sono molteplici le forme e le tipologie di oggetti metallici che si utilizzano a contatto con i cibi e le bevande.

1. Proporre una descrizione del processo di “estrusione e rimontaggio” e indicare in quale fabbricazione di imballaggi metallici è condotto.
2. Qual è il significato della parola *keg*? A quale contenitore corrisponde? Per quali usi è impiegato?
3. Proporre il significato e la traduzione della sigla *IBC* e discutere gli impieghi dei contenitori cui si riferisce.
4. Proporre in modo comparativo le tecniche di produzione dei contenitori metallici a tre e a due pezzi.
5. Una scatola a due pezzi imbutita e re-imbutita può essere realizzata:
 - a. in banda stagnata, in banda cromata o in alluminio;
 - b. solo in alluminio;
 - c. solo in acciaio inossidabile.
6. Indicare quali delle seguenti affermazioni sono corrette:
 - a. le scatole metalliche imbutite e stirate sono costituite da tre pezzi;
 - b. le scatole metalliche imbutite e stirate possono essere di alluminio o di banda stagnata;
 - c. le scatole metalliche imbutite e stirate sono dette *drawn and redrawn*;
 - d. le scatole metalliche imbutite e stirate hanno il corpo scatola saldato elettricamente;
 - e. le scatole metalliche imbutite e stirate sono costituite da due pezzi uniti mediante aggraffatura.
7. Rappresentare graficamente l'operazione di aggraffatura di un fondello su una scatola metallica.
8. *Double seaming* è sinonimo di:
 - a. estrusione a rimonta;
 - b. imbutitura e re-imbutitura;
 - c. trattamento di superficie;
 - d. accoppiamento per laminazione;
 - e. aggraffatura.
9. La grammatura delle lacche di protezione interna delle scatole metalliche varia tra:
 - a. 3 e 9 g m⁻²;
 - b. 9 e 13 g m⁻²;
 - c. 13 e 19 g m⁻²;
 - d. 19 e 23 g m⁻².
10. Proporre almeno due categorie di resine utilizzate per le lacche di protezione interna delle scatole metalliche.

Corrosione dei metalli

I metalli sono piuttosto reattivi e possono essere velocemente ossidati dall'aria e da altre sostanze a prodotti di corrosione incoerenti, solubili e senza alcun utile impiego. La loro vul-

nerabilità all'ossidazione è spiegata dal fatto che, con poche eccezioni, essi non si trovano in natura allo stato metallico ma sotto forma minerale, in combinazioni molto stabili con ossigeno o zolfo. Per ottenere il metallo puro, liberandolo dagli ossidi e dalle altre forme di combinazione, è necessaria una grande quantità di energia, mentre il processo inverso (che è la corrosione) è estremamente favorito termodinamicamente.

1. La reazione che porta a corrosione il metallo è detta “anodica” o “catodica”?
2. Più alto è il potenziale di riduzione, più il corrispondente fenomeno è favorito o sfavorito?
3. Un metallo nobile ha potenziale di riduzione alto o basso?
4. Descrivere sommariamente il fenomeno di corrosione galvanica.
5. Che cosa descrivono ordinata e ascissa di un diagramma di Pourbaix?

Capitolo 7 Materiali e imballaggi cellulosici

I materiali e gli imballaggi cellulosici destinati al settore del packaging alimentare appartengono a categorie molto ampie ed eterogenee: si va, infatti, dai fogli di carta utilizzati per l'avvolgimento diretto degli alimenti alle confezioni flessibili e rigide impiegate come contenitori primari e secondari, nonché ai materiali, come il cartone e il cartoncino, utilizzati prevalentemente come imballaggio secondario e terziario e in strutture multistrato. Ciò che accomuna tutti questi materiali è la presenza, nella materia prima impiegata, delle fibre di cellulosa.

Struttura morfologica delle fibre cellulose

Le pareti delle cellule vegetali sono caratterizzate da un'elevata rigidità e da uno spessore maggiore rispetto a quello delle cellule animali. Ciò è dovuto all'organizzazione strutturale dei componenti della parete cellulare e, in particolare, della cellulosa, che rappresenta il costituente principale.

1. Discutere l'importanza delle dimensioni della fibra di cellulosa in relazione alle applicazioni di packaging.
2. Le fibre cellulose di legno di conifera possono avere dimensioni pari a:
 - a. 4 mm di lunghezza e 30-40 μm di diametro;
 - b. 4 mm di diametro e 30-40 μm di lunghezza;
 - c. 0,4 mm di lunghezza e 3-4 μm di diametro;
 - d. 0,4 mm di diametro e 3-4 μm di lunghezza.
3. Discutere che cosa si intende per "angolo della fibrilla".

Struttura chimica delle fibre cellulose

Dal punto di vista chimico i principali costituenti delle fibre del legno sono la cellulosa, le emicellulose e la lignina. Nel processo di produzione dei materiali cellulosici, e in particolare della carta, è molto importante allontanare la lignina. Il diverso modo di affrontare industrialmente la separazione della lignina, e quindi di separare le fibre cellulose, dà luogo alla distinzione tra i tipi di fibre cartarie.

1. Descrivere sommariamente le caratteristiche della lignina.
2. Comuni proporzioni % di cellulosa, emicellulosa e lignina nelle fibre sono:
 - a. 40-48, 28-42, 17-26;
 - b. 40-48, 17-26, 28-42;
 - c. 28-42, 40-48, 17-26.
3. Discutere che cosa si intende per emicellulose.
4. Il grado di polimerizzazione della cellulosa è dell'ordine di:
 - a. 10^{12} dalton;
 - b. 10^9 dalton;
 - c. 10^6 dalton;
 - d. 10^3 dalton.

Carta e cartone

Il processo produttivo vede l'impiego di materie prime fibrose (vergini e secondarie), non fibrose, energetiche (energia elettrica, gas naturale e olio combustibile) e acqua. La fabbricazione della carta prevede diversi passaggi, in processi che possono essere differenti.

1. Descrivere che cosa si intende per materie prime non fibrose e materie fibrose secondarie.
2. Discutere comparativamente almeno due processi di produzione della pasta di carta.
3. Discutere l'importanza dell'operazione di "raffinazione".
4. Descrivere le principali differenze tra carta e cartone.
5. Una carta pergamena è:
 - a. un tipo di carta grassa fortemente calandrata a caldo, liscia e lucida, adatta per carta da banco, pirottini e sacchetti;
 - b. una carta di pura cellulosa resa impermeabile ai grassi e resistente all'umido per trattamento con acido solforico concentrato;
 - c. una carta di pura cellulosa resa impermeabile ai grassi e resistente all'umido per trattamento con resine poliammidiche modificate.

Cartone ondulato

È una struttura realizzata mediante la sovrapposizione di più fogli di carta, dei quali almeno uno (detto "onda" o "centro") ondulato e almeno un altro (detto "copertina") teso e incollato al primo. Il cartone ondulato può essere classificato sulla base di diversi criteri, che attengono alle caratteristiche delle carte utilizzate e alle modalità di costruzione.

1. Un cartone ondulato può essere costituito da:
 - a. due onde e due copertine;
 - b. tre onde e cinque copertine;
 - c. un'onda e una copertina;
 - d. tre onde e tre copertine;
 - e. un'onda e due copertine.
2. Rappresentare graficamente la diversa resistenza meccanica di un cartone ondulato alle sollecitazioni statiche e dinamiche.
3. L'ondulazione della carta avviene nel "gruppo ondulatore", che è riscaldato a:
 - a. 220 °C;
 - b. 200 °C;
 - c. 180 °C;
 - d. 160 °C;
 - e. 140 °C;
 - f. 120 °C.

Cartone teso. Cartoncino patinato

Si definiscono cartone teso e cartoncino i materiali cellulosici con grammatura elevata, non ondulati e comunque destinati alla fabbricazione di scatole pieghevoli, astucci e altre forme di confezionamento, come bicchieri, coppette e vaschette. In genere si tratta di materiali nei

quali vengono combinati da 3 a 7 getti di pasta di carta diverse, caratterizzate da grammature, tipo di impasto e peculiarità impiantistiche assai differenti.

1. La “patina” di un cartoncino patinato è costituita da:
 - a. un'emulsione fluorurata;
 - b. una dispersione di polimeri lubrificanti;
 - c. una dispersione acquosa di pigmenti e adesivi;
 - d. lo spessore degli inchiostri da stampa;
 - e. nessuna risposta è giusta.
2. Proporre, anche graficamente, almeno tre tipologie di cartoncino impiegate per l'imballaggio alimentare.
3. I moderni impianti di spalmatura a racla raggiungono velocità operativa pari a:
 - a. 100 m/min;
 - b. 200 m/min;
 - c. 1000 m/min;
 - d. 2000 m/min.

Cellulosa modellata. Polpa di cellulosa

La pasta di carta può anche essere modellata – mediante formatura, pressatura ed essiccamento – per realizzare imballaggi dalle forme più varie che si adattano facilmente al prodotto cui sono destinati (come uova, frutta e carne) e hanno un modestissimo impatto ambientale.

1. Indicare quali tra le seguenti affermazioni sono vere:
 - a. cellulosa modellata è sinonimo di cellulosa rigenerata;
 - b. la polpa di cellulosa si utilizza per fare il cellophane;
 - c. il cartoncino teso è costituito da polpa di cellulosa;
 - d. gli oggetti di polpa di cellulosa non possono essere stampati.
2. Descrivere sommariamente le due tecniche utilizzate per preparare oggetti di cellulosa modellata.
3. La densità apparente degli oggetti di cellulosa modellata è:
 - a. 0,2-1,0 g cm⁻³;
 - b. 0,2-1,0 mg cm⁻³;
 - c. 0,2-1,0 g m⁻³;
 - d. 0,2-1,0 mg m⁻³.

Cellophane. Cellulosa rigenerata

La cellulosa rigenerata è un materiale sottile e trasparente la cui fabbricazione è estremamente complessa e parte da una pasta di legno particolarmente selezionata. Può considerarsi il capostipite delle moderne pellicole plastiche, anche se da queste si differenzia per molteplici ragioni.

1. Il cellophane ha una densità:
 - a. superiore a quella del polipropilene;
 - b. inferiore a quella del polipropilene;
 - c. pari a 1,44 g cm⁻³.

2. La viscosa è:
 - a. un intermedio nella produzione della pergamina vegetale;
 - b. un intermedio nella produzione delle poliammidi;
 - c. un intermedio nella produzione del cellophane.
3. La cellulosa rigenerata:
 - a. è termosaldabile;
 - b. ha permeabilità all'ossigeno inferiore a quella delle poliolefine;
 - c. ha permeabilità all'ossigeno inferiore a quella del cellophane;
 - d. è un materiale trasparente e relativamente rigido.

Buste e sacchetti di carta

Con vari tipi di carta vengono realizzate moltissime semplici confezioni indicate come buste o sacchetti di carta. Tali confezioni sono realizzate da macchine automatiche che provvedono al taglio e all'incollaggio a partire da uno o due fogli del materiale impiegato.

1. Spiegare che cosa si intende per “fondo quadro”.
2. Spiegare che cosa si intende per “pateletta”.
3. Spiegare che cosa si intende per “busta SOS”.
4. Indicare almeno tre tipi di carta utilizzati per produrre sacchetti piatti.

Astucci pieghevoli

Astucci e scatole pieghevoli rappresentano il principale settore dell'imballaggio prodotto mediante l'impiego di cartoncino, assorbendo circa il 60% della produzione nazionale di cartone. Si tratta di confezioni utilizzate sia per l'imballaggio primario sia per quello secondario.

1. Discutere e descrivere le operazioni di fustellatura e cordonatura.
2. Le operazioni che avvengono nella “autoplatina”:
 - a. consentono la produzione di oggetti di polpa di cellulosa;
 - b. riguardano il taglio e la fustellatura del cartoncino;
 - c. consentono il rafforzamento del vetro leggero;
 - d. metalizzano il cartoncino teso.
3. Descrivere e discutere le differenze tra il confezionamento di un prefustellato steso e quello di un astuccio preincollato.
4. Che cosa si intende per confezionamento *wrap around*?

Capitolo 8 Materiali e imballaggi plastici

Generalità e dati economico-statistici

La storia delle materie plastiche di sintesi è relativamente recente. In circa mezzo secolo, tuttavia, questi materiali – come nessun altro – hanno saputo conquistarsi un grande numero di applicazioni diverse, sia per il loro basso costo di produzione sia, soprattutto, per la loro versatilità. Le loro prestazioni possono, infatti, essere rese molto diverse attraverso le tecnologie di produzione e di lavorazione. Il mercato italiano delle materie plastiche per imballaggio è particolarmente ricco e in forte espansione da molti anni, nonostante le molte riserve che il loro uso ha determinato sul piano ambientale. La produzione riguarda poco meno di dieci resine, che vengono però trasformate in un grande numero di manufatti molto differenti.

1. Proporre un'ampia definizione di ciò che si intende per materie plastiche.
2. Il consumo nazionale di poliolefine (LDPE, HDPE, PP) per l'imballaggio è, come percentuale del totale, pari al:
 - a. 10%;
 - b. 30%;
 - c. 50%;
 - d. 70%.
3. La produzione nazionale di imballaggi plastici è pari a circa:
 - a. 1 milione di tonnellate;
 - b. 2 milioni di tonnellate;
 - c. 3 milioni di tonnellate;
 - d. 4 milioni di tonnellate;
 - e. 5 milioni di tonnellate.

Struttura e proprietà delle materie plastiche

Per distinguere e classificare le materie plastiche è comune impiegare vari criteri di classificazione, che fanno riferimento sia alla loro struttura chimica sia alle loro proprietà fisiche.

1. Proporre almeno quattro criteri di classificazione delle materie plastiche pertinenti al loro uso come materiali di packaging.
2. Descrivere le caratteristiche principali dei polimeri ottenuti per addizione e di quelli ottenuti per condensazione e le loro differenze.
3. I materiali plastici sono:
 - a. tutti completamente cristallini;
 - b. tutti completamente amorfi;
 - c. tutti parzialmente cristallini;
 - d. nessuna delle risposte precedenti è esatta.
4. Discutere le relazioni esistenti tra i comportamenti termoplastico e termoindurente e le strutture chimiche dei polimeri che mostrano tali comportamenti.
5. Discutere le relazioni esistenti tra i comportamenti gommoso e vetroso e le proprietà termiche dei polimeri che mostrano tali comportamenti.

6. Discutere le relazioni che esistono tra i comportamenti gommoso e vetroso e le strutture chimiche dei polimeri che mostrano tali comportamenti.
7. Presentare e discutere le differenze tra miscele e leghe polimeriche.
8. Un polimero sindiotattico è caratterizzato da:
 - a. alternanza casuale dei sostituenti sulla catena;
 - b. alternanza periodica dei sostituenti sulla catena;
 - c. disposizione uniforme dei sostituenti sulla catena;
 - d. bassa temperatura di transizione vetrosa;
 - e. alta temperatura di transizione vetrosa.

Modificazioni strutturali delle materie plastiche

È possibile modificare la microstruttura dei polimeri plastici in molti modi diversi, anche dopo la produzione del materiale o dell'oggetto. Questi interventi consentono di migliorare notevolmente le prestazioni finali dell'oggetto di plastica, in relazione al loro utilizzo per il confezionamento.

1. Descrivere e discutere le differenze tra un'operazione di "stiro meccanico" e una di orientazione.
2. Discutere i vantaggi che si ottengono attraverso l'uso di materiali termoretraibili.
3. Rappresentare graficamente l'effetto di una mono- e di una bi-orientazione.
4. I vantaggi che si ottengono attraverso il processo di orientazione sono maggiori per:
 - a. i polimeri cristallini;
 - b. i polimeri amorfi;
 - c. i polimeri semicristallini;
 - d. indifferentemente per qualsiasi morfologia.
5. Motivare la risposta fornita al quesito precedente.

Principali polimeri impiegati nel packaging alimentare

Le proprietà dei materiali plastici possono variare in modo abbastanza considerevole in funzione della tecnica di produzione e di modeste variazioni di composizione. Tuttavia, a seconda degli usi cui sono destinati, è ragionevole raggrupparli in relazione alle caratteristiche di barriera, di saldabilità e di disponibilità.

1. Le sigle LDPE, PVC, EVA, EVOH, PET, ABS, PS identificano, rispettivamente:
 - a. polietilene a bassa densità, polivinilcloruro, etilenvinilalcol, etilenvinilacetato, polietilentereftalato, acrilonitrile, polistirene;
 - b. polietilene a bassa densità, polivinilcloruro, etilenvinilacetato, etilenvinilalcol, polietilentereftalato, acrilonitrile/butadiene/stirene, polistirene;
 - c. polietilene lineare, polivinilidene cloruro, etilenvinilalcol, etilenvinilacetato, polietilentereftalato, acrilonitrile/butadiene/stirene, polistirene.
2. Uno ionomero è:
 - a. un monomero irradiato;
 - b. un polimero termoidurente;
 - c. un copolimero etilene/acido acrilico salificato;

- d. un rivestimento per carte speciali;
 - e. il nome commerciale di un tipo di polimero;
 - f. un polimero termoplastico;
 - g. un materiale con ottime caratteristiche saldanti.
3. Indicare quali delle seguenti affermazioni sono false:
- a. le poliolefine sono costituite da carbonio, idrogeno, ossigeno;
 - b. le poliolefine sono costituite da carbonio, idrogeno, cloro;
 - c. le poliolefine sono costituite da carbonio, idrogeno, azoto;
 - d. le poliolefine sono costituite da carbonio, idrogeno;
 - e. le poliammidi sono costituite da carbonio, idrogeno, ossigeno;
 - f. le poliammidi sono costituite da carbonio, idrogeno, ossigeno, azoto;
 - g. le poliammidi sono costituite da carbonio, idrogeno.
4. Elencare e discutere vantaggi e svantaggi dei copolimeri conosciuti con il nome commerciale di SARAN.

Simboli e abbreviazioni dei polimeri e di alcune loro caratteristiche

Nel 1992 una norma internazionale (ISO/DIS 1043-1) ha introdotto regole univoche e razionali (ma assai poco diffuse) per indicare con simboli le diverse materie plastiche. I simboli principali riguardano gli omopolimeri e i polimeri naturali. La stessa norma stabilisce le modalità per identificare i copolimeri e per definire alcune loro specifiche caratteristiche, quali la densità o la resistenza meccanica. Più recenti, e assai più diffuse, sono le simbologie internazionali di riciclaggio, finalizzate ad agevolare le operazioni di raccolta differenziata e di riciclo.

1. Trascrivere a fianco delle sigle il nome comune del polimero corrispondente:

CAB
PA
PBT
PMMA
PS
PVAC
PVDC
SP

2. Qual è il significato del simbolo “+” nei codici di identificazione dei polimeri plastici?
3. Quale polimero ha il numero 1 nella codifica adottata per il riciclo dei materiali plastici?

Materiali di confezionamento e imballaggi di plastica

Una ragione del successo delle materie plastiche nella produzione di imballaggi e materiali destinati al contatto alimentare è, certamente, la grande flessibilità e rapidità dei loro processi produttivi. In tutti i casi, tali processi si applicano sempre a formulazioni che contengono in varia misura, oltre alle resine plastiche, anche additivi funzionali e coadiuvanti tecnologici. Le tecniche di trasformazione dei polimeri plastici conducono alla produzione di film flessibili, anche compositi, e di corpi cavi (bottiglie, flaconi ecc.) e oggetti di varia natura e forma, sia flessibili sia semirigidi o rigidi.

1. Spiegare che cosa sono i *masterbatch* e l'utilità di impiegarli nella produzione di oggetti di plastica.
2. Descrivere almeno tre diverse tecniche di produzione dei film plastici.
3. Secondo una convenzione molto comune, sono definiti film o pellicole i materiali piani e sottili che hanno spessori fino a:
 - a. 2500 μm ;
 - b. 250 μm ;
 - c. 25 μm .
4. Qual è la caratteristica più rilevante dei *cast film*?
 - a. sono molto orientati;
 - b. sono termoretraibili;
 - c. sono isotropi;
 - d. sono anisotropi.
4. Proporre almeno due strutture composite realizzabili per coestrusione.
5. Rappresentare graficamente almeno tre possibili varianti del processo di termoformatura.
6. Descrivere in modo comparato le tecniche di "estrusione e soffiaggio" e di "soffiaggio e stiro" nella realizzazione di bottiglie di plastica.
7. Una vaschetta di plastica può essere prodotta per:
 - a. iniezione e soffiaggio;
 - b. termoformatura;
 - c. iniezione e stampaggio;
 - d. imbutitura e re-imbutitura;
 - e. coestrusione.
8. Descrivere comparativamente le tecniche di produzione del polistirene espanso sinterizzato (EPS) e del polistirene espanso estruso (XPS).

Capitolo 9 Materiali e imballaggi prodotti a partire da biopolimeri

Origine e definizione di biopolimero

I biopolimeri appartengono alla categoria dei cosiddetti *bio-based materials*, ossia materiali organici nei quali il carbonio deriva esclusivamente da risorse biologiche rinnovabili. Più specificamente, per biopolimero si intende un materiale polimerico estratto direttamente o prodotto indirettamente da biomassa.

1. Quali sono le tre principali categorie nelle quali si classificano i biopolimeri?
2. Proporre le definizioni di biodegradabilità e di compostabilità.
3. Quale dei seguenti biopolimeri è il più abbondante in natura?
 - a. chitina;
 - b. gelatina;
 - c. cellulosa;
 - d. amido.
4. Indicare le principali caratteristiche dei film ottenuti da proteine naturali.
5. Spiegare il significato della sigla PLA e proporre le principali proprietà di tale materiale.
6. Indicare quali sono i principali microrganismi coinvolti nella produzione di PHB.

Proprietà dei materiali prodotti a partire da biopolimeri

Affinché possano essere utilmente impiegati nel settore del food packaging, i materiali bio-based devono possedere requisiti funzionali idonei alla protezione richiesta dall'alimento in tutte le sue fasi di vita, nonché costi di produzione contenuti entro range accettabili e competitivi con le materie plastiche di origine sintetica.

1. Dai biopolimeri è più facile ottenere un materiale barriera all'ossigeno o al vapor d'acqua?
2. Motivare la risposta fornita al quesito precedente.
3. Discutere la selettività dei biopolimeri confrontandola con quella dei polimeri sintetici.
4. I polimeri a base di amido hanno in genere proprietà meccaniche migliori o peggiori di quelle dei materiali sintetici?
5. Il PLA ha in genere proprietà termiche migliori o peggiori del PET?
6. Il PLA ha in genere proprietà meccaniche migliori o peggiori del PET?
7. Discutere problematiche, vantaggi e svantaggi della presenza di biopolimeri nei rifiuti solidi urbani.

Processi di produzione di materiali e imballaggi biopolimerici

I materiali di origine naturale devono: a) essere profondamente e attentamente modificati e formulati per poter garantire gli stessi standard di sicurezza e di funzionalità dei materiali sintetici oggi disponibili; b) essere realizzabili con le tecnologie consolidate già in uso e impiegabili sui sistemi di confezionamento attuali; c) non essere eccessivamente più onerosi dei materiali attuali.

1. La trasformazione dei biopolimeri in materiali e oggetti è oggi realizzata mediante:
 - a. estrusione;
 - b. colata da soluzione;
 - c. stampaggio a iniezione;
 - d. calandratura.
2. I film di PLA possono essere formati in impianti di estrusione a bolla?
3. I film di PHB possono essere formati in impianti di estrusione a bolla?
3. La densità del PS espanso è maggiore o minore di quella dei biopolimeri a base amido?

Aspetti legislativi per i biopolimeri

I materiali biodegradabili e compostabili devono essere conformi sia alla Direttiva 94/62/CE sugli imballaggi e i rifiuti di imballaggio sia alla legislazione vigente sui materiali destinati al contatto con alimenti (Regolamento CE 1935/2004, art. 3).

1. Richiamare i principi fondamentali contenuti nel Regolamento CE 1935/2004.
2. Discutere le problematiche connesse alla valutazione dei materiali ottenuti da biopolimeri quali materiali a contatto con gli alimenti.

Capitolo 10 Materiali e imballaggi flessibili compositi

Tecnologie di produzione di materiali complessi e multistrato

Sempre più frequentemente materiali diversi sono utilizzati insieme per produrre imballaggi per alimenti: fogli di carta sono accoppiati con film plastici, strati di cartoncino vengono rivestiti di plastica e/o uniti a fogli sottili di alluminio e plastiche diverse possono essere combinate mediante coestrusione e coiniezione. Le tecnologie utilizzate nell'imballaggio flessibile sono molto versatili e applicabili a un grande numero di materiali differenti.

1. Proporre e discutere almeno quattro tecniche diverse di modificazione superficiale delle pellicole.
2. Proporre la traduzione e la definizione del termine *coating* e descrivere modalità di attuazione e caratteristiche dell'operazione corrispondente.
3. Gli spessori tipici del rivestimento metallico operato nella metallizzazione in alto vuoto variano nell'intervallo compreso:
 - a. tra 10 e 40 nm;
 - b. tra 100 e 400 nm;
 - c. tra 10 e 40 μm ;
 - d. tra 100 e 400 μm .
4. Proporre almeno due substrati plastici idonei al rivestimento per metallizzazione in alto vuoto.
5. Discutere le differenze tra la laminazione a secco e quella a umido.
6. Quali differenze vi sono tra i termini *laminato*, *accoppiato* e *poliacoppiato*?

Contenitori poliaccoppiati per liquidi

Sono gli imballaggi destinati prevalentemente al condizionamento dei liquidi alimentari. Realizzati in diverse forme e tipologie, e in formati che variano da 150 mL fino a 2 L, possono essere prodotti con diversi tipi di accoppiati. Le prestazioni fondamentali di questi packaging possono essere molto diverse, come pure le macchine di formatura e riempimento utilizzate.

1. Proporre e discutere le differenze tra i contenitori *Tetra Classic*, *Tetra Brik*, *Pure-Pak* e *Tetra Rex*.
2. Il primo contenitore *Tetra* per liquidi alimentari è comparso sul mercato negli anni:
 - a. Trenta;
 - b. Quaranta;
 - c. Cinquanta;
 - d. Sessanta.
3. Le macchine più veloci di formatura e riempimento di questi contenitori hanno cadenze:
 - a. fino a 1000 pezzi/h;
 - b. fino a 10 000 pezzi/h;
 - c. fino a 100 000 pezzi/h;
 - d. fino a 1000 pezzi/min;
 - e. fino a 10 000 pezzi/min;
 - f. fino a 100 000 pezzi/min.

Permeabilità delle strutture composite

I materiali multistrato sono prodotti molto spesso allo scopo di incrementare, con il minimo costo possibile, le proprietà di impermeabilità ai gas e al vapor d'acqua. Una questione di rilevante importanza nella progettazione di una struttura multistrato è, quindi, la previsione della sua permeabilità complessiva, conoscendo i valori di permeabilità dei singoli strati costituenti.

1. Proporre e discutere le differenze tra una struttura composta in serie e una in parallelo.
2. Quale tra le seguenti espressioni consente di calcolare la permeabilità complessiva di una struttura in parallelo?
 - a. $A_{\text{tot}} / P_{\text{tot}} = (A_1 P_1) + (A_2 P_2)$
 - b. $A_{\text{tot}} P_{\text{tot}} = (A_1 P_1) (A_2 P_2)$
 - c. $A_{\text{tot}} P_{\text{tot}} = (A_1 P_1) + (A_2 P_2)$
 - d. $A_{\text{tot}} / P_{\text{tot}} = (A_1 P_1) (A_2 P_2)$
3. Discutere il concetto di resistenza alla trasmissione di aeriformi, proporre i vantaggi e indicare adeguate unità di misura.
4. Calcolare la permeabilità all'O₂ di una struttura in serie costituita da 25 μm di PE e 25 μm di PA, che abbiano rispettivamente permeabilità pari a 3000 e a 15 cm³ m⁻² 24h⁻¹ bar⁻¹.

Migrazione attraverso strutture multistrato

La progettazione di una barriera funzionale non è semplice, poiché sono da considerare molteplici aspetti. Un serio problema è legato al rischio molto concreto che il contaminante si trasferisca nello strato vergine durante le operazioni di produzione della struttura composta. Nel caso della coestrusione, per esempio, le temperature in gioco sono decisamente molto più elevate di quelle dell'impiego reale e i fenomeni di diffusione nei materiali sono fortemente accelerati.

1. Discutere le ragioni per le quali il riciclo di materie plastiche può costituire un rischio di contaminazione chimica.
2. Come può essere modulata l'efficacia di una barriera funzionale?
3. Qual è il polimero plastico più studiato per la realizzazione di barriere funzionali e per quale motivo?

Capitolo 11 Operazioni dell'imballaggio flessibile

Introduzione

Una definizione rigorosa indica come imballaggio flessibile quel contenitore la cui atmosfera interna, per effetto della natura del materiale costituente e in un ampio intervallo di valori, presenta una pressione totale uguale a quella atmosferica, anche se perfettamente ermetico. Spesso ragioni economiche – legate al costo dei materiali, delle macchine di riempimento o ai costi logistici – suggeriscono l'adozione di imballaggi leggeri e a perdere in sostituzione di quelli rigidi; tuttavia, l'aspetto più importante dell'imballaggio flessibile è forse la possibilità di realizzare la confezione all'atto del riempimento.

1. Il settore dell'imballaggio flessibile cresce:
 - a. meno del settore dell'imballaggio rigido;
 - b. quanto il settore dell'imballaggio rigido;
 - c. più del settore dell'imballaggio rigido.
2. Discutere i potenziali vantaggi dell'imballaggio flessibile rispetto a quello rigido.
3. Proporre una traduzione e una definizione adeguata per la sigla *FFS*.

Incarti e avvolgimenti

Molti materiali diversi sono impiegati per realizzare, con tecniche manuali o completamente automatizzate, avvolgimenti utili tanto per il confezionamento primario quanto per quello secondario. Per ogni prodotto, in funzione soprattutto della forma e della consistenza, può essere necessario uno specifico materiale, una determinata forma di avvolgimento e una specifica macchina di confezionamento.

1. Proporre una traduzione e una definizione adeguata per le espressioni *parcel wrapping* e *bunch fold wrapping*.
2. Discutere caratteristiche e modalità del confezionamento a doppio fiocco.
3. Le macchine automatiche che confezionano prodotti irregolari mediante avvolgimento hanno cadenze di:
 - a. 300-600 pezzi al minuto;
 - b. 3000-6000 pezzi al minuto;
 - c. 3000-6000 pezzi all'ora.
4. I materiali utilizzati per produrre *cling film* sono:
 - a. PVC plastificato;
 - b. PET orientato;
 - c. OPP;
 - d. LLDPE.

Riempimento di preformati flessibili (*bagging*)

Il *bagging* (imbustamento o insacchettamento) rappresenta una soluzione intermedia tra l'avvolgimento più classico e il confezionamento in form fill seal. Quasi tutte le forme di insacchettamento sono realizzate su macchine *FFS* che operano in continuo.

1. Proporre graficamente le differenze tra una busta a cuscino a tre e una a quattro saldature.
2. Descrivere la tipologia e discutere l'utilità di una busta *stand up*.
3. Discutere comparativamente le saldature longitudinali dette *lap seal* e *fin seal*.
4. L'introflessione dei lati per realizzare un soffietto:
 - a. è possibile solo sul fondo
 - b. è possibile solo sui lati;
 - c. è possibile sia sul fondo sia sui lati;
 - d. è possibile solo sulle buste piatte.

Produzione, riempimento e chiusura degli imballaggi flessibili (form fill seal)

Le diverse confezioni flessibili possono essere formate dalla stessa macchina che provvede a riempirle e a chiuderle. L'integrazione delle diverse operazioni è sicuramente un notevole vantaggio, sotto molti profili, e un'opportunità sostanzialmente esclusiva del settore del *flexible packaging*. Questo moderno concetto di packaging, introdotto negli anni Cinquanta, ha avuto modo di evolvere enormemente e oggi numerose macchine e attrezzature operano secondo questi principi, in molte diverse varianti.

1. Proporre graficamente le differenze tra una busta a cuscino a tre e una a quattro saldature.
2. Discutere, motivandone le ragioni, quali prodotti si prestano maggiormente a un confezionamento verticale e quali a uno orizzontale.
3. Proporre una traduzione e una definizione adeguata per le espressioni *folding box*, *flow pack* e *forming shoulder*.
4. Indicare quali delle seguenti affermazioni sono esatte:
 - a. una busta *pillow pouch* ha tre saldature;
 - b. una busta *pillow pouch* non può avere un soffietto laterale;
 - c. una busta *pillow pouch* ha quattro saldature;
 - d. una busta *pillow pouch* può avere una saldatura "a pinna";
 - e. una busta *pillow pouch* può avere una saldatura a lembi sovrapposti.

Adesione e saldatura nella produzione di confezioni flessibili

La realizzazione delle giunzioni è una fase fondamentale nella costruzione di un imballaggio flessibile; il tempo di esecuzione di questa operazione – che nelle macchine più moderne è quasi sempre inferiore al secondo – influenza la rapidità di avanzamento del processo di confezionamento e quindi determina la cadenza oraria della linea e la produttività del reparto. Esistono numerose tecniche diverse di sigillatura delle confezioni; una fondamentale classificazione le divide in sistemi di saldatura a caldo (*heat sealing*) e a freddo (*cold sealing*); i primi sono decisamente più comuni dei secondi.

1. Discutere, avvalendosi anche di esemplificazioni grafiche, i principali punti critici di una saldatura su una busta realizzata in FFS.
2. Quali sono le tre variabili più importanti in un'operazione di saldatura a caldo?
3. Discutere le differenze tra zigrinature orizzontali e verticali sulle barre saldanti.

4. I sistemi di saldatura a induzione sono:
 - a. quelli a impulsi;
 - b. a filo caldo;
 - c. dielettrici;
 - d. a frizione;
 - e. magnetici.
5. Discutere le differenze tra i *cold seal* e i *pressure sensitive seal*.
6. Proporre e discutere almeno due sistemi diversi utilizzati per facilitare l'apertura delle confezioni flessibili termosigillate.
7. Proporre e discutere almeno tre sistemi di valutazione dell'efficacia delle saldature.
8. Proporre una traduzione e una definizione adeguata per l'espressione *hot tack*, discutendo la modalità della sua misura.

Capitolo 12 Operazioni di riempimento

Riempimento con liquidi e prodotti alimentari umidi

Nella scelta del miglior impianto di riempimento per liquidi e per prodotti a umidità elevata gioca un ruolo fondamentale la conoscenza della viscosità. Anche la tipologia del contenitore può influenzare la scelta dell'impianto di riempimento. I contenitori rigidi in vetro o in metallo possono essere riempiti mediante l'applicazione di alte pressioni o di vuoto, perché in grado di resistere a sforzi sull'imboccatura e sulle pareti laterali sia durante il riempimento sia durante il trasporto; al contrario, i contenitori semirigidi (per esempio, le bottiglie di plastica stampate per soffiaggio) non possono sostenere gli stessi sforzi di quelli rigidi e, per tale motivo, i livelli di pressione e di vuoto durante le fasi di riempimento devono essere opportunamente controllati.

1. Quanta CO₂ disciolta contiene una bevanda che ha un livello di carbonatazione pari a 3,5 volumi?
2. Discutere le differenze tra riempimento a volume e riempimento a livello predeterminato.
3. Le riempitrici volumetriche a tempo:
 - a. controllano il volume attraverso il tempo necessario per attraversare il tubo di riempimento;
 - b. controllano il tempo necessario per attraversare il tubo di riempimento;
 - c. controllano il tempo necessario per completare il riempimento.

Riempimento con alimenti solidi

Nel caso dei prodotti solidi la scelta del sistema di riempimento si basa essenzialmente sulla natura dei prodotti. Qualunque sia la natura del prodotto alimentare, alcune proprietà, come la densità, la capacità di fluire e la dimensione delle particelle, dovrebbero essere ottimizzate per ottenere le migliori prestazioni dall'operazione di riempimento.

1. Descrivere le operazioni di riempimento per conteggio di prodotti solidi.
2. Qual è la criticità maggiore legata al confezionamento di farina?
3. I sistemi di conteggio elettronici possono essere:
 - a. a disco forato;
 - b. a dispositivi ottici;
 - c. a dispositivi meccanici;
 - d. a dispositivi elettrici.

Sistemi e operazioni di chiusura per corpi cavi

Per qualsiasi tipo di corpo cavo (bottiglia, barattolo, flacone ecc.) la chiusura è un elemento fondamentale che deve soddisfare molte esigenze diverse, alcune delle quali apparentemente opposte, che spesso sfuggono a una considerazione superficiale di questi accessori di packaging. Oltre a rendere ermetico l'imballaggio, la chiusura deve essere facilmente apribile e, il più delle volte, anche richiudibile; inoltre, durante la commercializzazione deve garantire l'inviolabilità del contenitore.

1. Proporre traduzioni e definizioni pertinenti per le espressioni: *pilfer proof*, *tamper proof*, *tamper evident*, *child proof*, *drop stop*.
2. Discutere caratteristiche e criticità dei *liner* interni delle capsule di chiusura.
3. Discutere caratteristiche e criticità dei tappi di sughero.
4. Descrivere le chiusure *roll-on*.
5. Descrivere le chiusure *twist off*, *pry-off* e *press-twist*.

Capitolo 13 Tecnologie di packaging per la qualità degli alimenti

Sanitizzazione dei materiali e dei contenitori

Una questione preliminare, di notevole importanza ma poco conosciuta e indagata, è il grado di contaminazione biologica dei materiali di confezionamento. Nonostante sia generalmente riconosciuto che all'origine della contaminazione microbica vi siano spesso la manipolazione e l'esposizione all'aria, va certamente sottolineato che i materiali non si contaminano tutti allo stesso modo, ma anzi mostrano diversa attitudine alla proliferazione microbica e, soprattutto, ciascun materiale può essere sanificato in modo differente.

1. Qual è il livello di contaminazione microbica considerato accettabile per i materiali di confezionamento?
2. Menzionare almeno due sostanze chimiche utilizzate per la sterilizzazione delle superfici dei materiali destinati al contatto alimentare.
3. Descrivere l'effetto sterilizzante delle radiazioni UV.

Operazioni di risanamento termico di alimenti confezionati

Temperature e modalità di erogazione del calore consentono di modulare gli effetti desiderati, potendosi ottenere solo un'inattivazione enzimatica, una distruzione delle specie patogene (pastorizzazione) o una pressoché completa inattivazione di tutte le forme microbiche vegetative e delle loro forme di resistenza (sterilizzazione commerciale). Le più comuni operazioni termiche possono essere definite "post trattamenti", in quanto fanno seguito all'operazione di confezionamento e determinano, contemporaneamente, effetti di risanamento sull'imballaggio e sul suo contenuto; si tratta, tuttavia, anche di operazioni molto importanti, come il riempimento a caldo o il condizionamento asettico, dove il risanamento del packaging e quello dell'alimento risultano di fatto separati e indipendenti.

1. Descrivere sommariamente un ciclo di riempimento a caldo.
2. Discutere l'importanza dello spazio di testa nei trattamenti di post-sterilizzazione di imballaggi rigidi.
3. Descrivere sommariamente un ciclo di condizionamento asettico.
4. Descrivere sommariamente come vengono condotti i controlli di sterilità in un impianto di condizionamento asettico.

Operazioni di risanamento non convenzionale di alimenti confezionati

La finalità di disporre di alimenti stabili, con lunghe shelf life ma con caratteristiche nutrizionali e sensoriali paragonabili a quelle degli alimenti freschi, ha da tempo orientato la ricerca e la sperimentazione delle tecnologie alimentari verso soluzioni meno tradizionali, più attente di quelle convenzionali agli effetti indesiderati e spesso combinate tra loro per avere il migliore risultato con il minimo intervento.

1. Proporre almeno due esempi di applicazione del concetto di "azioni combinate" che includano scelte di packaging.

2. Indicare gli intervalli di frequenze elettromagnetiche corrispondenti alle microonde e alle radiofrequenze.
3. Descrivere i vantaggi dei trattamenti con luce UV pulsata rispetto all'irraggiamento UV continuo.
4. Descrivere campo d'azione, vantaggi e svantaggi dei trattamenti ad alte pressioni post-confezionamento.
5. Indicare quali tra le seguenti sono attuali applicazioni delle tecnologie HPP:
 - a. succhi di frutta;
 - b. salse;
 - c. carne fresca;
 - d. latticini;
 - e. puree di frutta.

Modificazioni di atmosfera

Con l'espressione "modificazioni di atmosfera" può intendersi qualsiasi intervento realizzato in fase di confezionamento (o di conservazione) che altera, qualitativamente e/o quantitativamente, l'atmosfera circostante il prodotto. La modificazione può riguardare il valore della pressione totale (che può essere ridotta o aumentata rispetto a quella atmosferica) o i valori delle pressioni parziali (concentrazioni) dei componenti l'atmosfera, con o senza una variazione della pressione totale.

1. Discutere le differenze tra atmosfere attive e passive.
2. Quale valore di pressione totale residua discrimina tra confezionamento sottovuoto e confezionamento ipobarico?
3. A parità di pressione totale residua nel confezionamento ipobarico:
 - a. un alimento umido ha la stessa % di ossigeno di un alimento secco;
 - b. un alimento umido ha una % di ossigeno maggiore di un alimento secco;
 - c. un alimento umido ha una % di ossigeno minore di un alimento secco.
4. Sono definiti gas di imballaggio:
 - a. azoto, ossigeno, anidride carbonica;
 - b. argon, ossigeno, anidride carbonica, elio, protossido d'azoto, azoto;
 - c. argon, ossigeno, anidride carbonica, azoto;
 - d. anidride carbonica, azoto;
 - e. argon, ossigeno, anidride carbonica, elio, azoto;
 - f. tutti i gas presenti all'interno di un imballaggio.
5. Discutere gli effetti dell'anidride carbonica nel confezionamento in atmosfera protettiva.

Packaging funzionale

Secondo il Regolamento CE 1935/2004, "per materiali e oggetti attivi destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari s'intendono materiali e oggetti destinati a prolungare la conservabilità o mantenere o migliorare le condizioni dei prodotti alimentari imballati. Essi sono concepiti in modo da incorporare deliberatamente componenti che rilascino sostanze nel prodotto alimentare imballato o nel suo ambiente, o le assorbano dagli stessi". Lo stesso Regolamento fornisce anche una definizione di *intelligent packaging*: "per materiali e ogget-

ti intelligenti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari s'intendono materiali e oggetti che controllano le condizioni del prodotto alimentare imballato o del suo ambiente".

1. Proporre almeno tre esempi di funzioni sequestranti utili nelle applicazioni di confezionamento degli alimenti.
2. Proporre almeno tre esempi di funzioni di rilascio utili nelle applicazioni di confezionamento degli alimenti.
3. Discutere l'utilità di un sistema di rilascio modulato di antimicrobici rispetto all'addizione in massa della stessa sostanza.
4. Gli assorbitori di ossigeno:
 - a. liberano ossigeno atomico;
 - b. riducono la concentrazione di ossigeno a valori inferiori allo 0,1%;
 - c. riducono la concentrazione di ossigeno a valori intorno all'1%.
5. Descrivere le differenze che esistono tra dispositivi "indicatori di temperatura" e dispositivi "integratori tempo temperatura."
6. Discutere le caratteristiche e la funzionalità dei sistemi di identificazione a radiofrequenza (RFID).
7. Proporre una definizione e alcuni esempi di *smart packaging*.

Capitolo 14 Operazioni di stampa, etichettatura e codificazione

Stampa

La stampa, sia di un'etichetta sia dello stesso imballaggio, è un'operazione finale ma non secondaria del processo di produzione di un contenitore per alimenti. Le tecniche di stampa utilizzate nel settore del confezionamento sono numerosissime e possono essere raggruppate in due generali sistemi di stampa indicati come *stampa per contatto* e *stampa senza contatto*. A ciascuna di questi due fondamentali sistemi di stampa possono corrispondere principi di stampa diversi, realizzati attraverso differenti tecniche.

1. Elencare i principi di stampa che corrispondono al sistema di stampa per contatto.
2. Descrivere come si può ottenere in stampa l'effetto di sfumatura o contrasto.
3. Indicare quali sono i vantaggi della tecnica *offset*.
4. Elencare i principali sistemi di stampa senza contatto e riassumerne le prerogative.
5. Definire il fenomeno di controstampa.
6. Indicare le differenze tra la tecnica di stampa a caldo e quella di stampa per trasferimento a caldo.

Etichettatura

L'etichettatura è, tipicamente, un'operazione di fine linea in quanto, come altre operazioni (quali la sovrastampa, la codificazione, il confezionamento secondario e la pallettizzazione), ha luogo a valle delle linee produttive e di confezionamento. Numerose sono le tipologie di etichette che possono essere applicate alle confezioni dei prodotti alimentari e numerose sono le tecniche che si possono utilizzare. Le nozioni di etichettatura riguardano infine anche gli aspetti di legislazione obbligatoria.

1. Descrivere che cosa sono le *sleeve*, come si realizzano e quali vantaggi comportano.
2. Indicare i principali costituenti degli adesivi *hot melt*.
3. Spiegare che cosa riguardano le norme metrologiche.
4. Una bottiglia CEE (o recipiente misura) è identificata da:
 - a. una lettera "e" in stampatello minuscolo posta in etichetta;
 - b. una epsilon rovesciata "3" impressa nel vetro;
 - c. un contrassegno IVA;
 - d. un simbolo che identifica il materiale utilizzato.

Codificazione di prodotti alimentari confezionati

Lo sviluppo del settore distributivo e la globalizzazione del commercio hanno promosso, negli ultimi decenni, la creazione di un sistema di identificazione dei prodotti che fosse razionale e il più possibile universale. Oggi il sistema di codificazione EAN International, ampliandosi e armonizzandosi con UCC, è conosciuto come GS1 (Global Standard). Il sistema consente alle imprese di identificare unità commerciali, unità logistiche, servizi, luoghi e funzioni in maniera univoca in tutto il mondo, utilizzando numeri di identificazione, sotto

forma di simboli a barre. Le principali applicazioni e le relative simbologie utilizzate sono: le *Unità Consumatore*, le *Unità Imballo* e le *Unità Logistiche*.

1. Proporre i significati delle sigle EAN, UPC, ECR, GS1, SSCC, GTIN.
2. Definire il prefisso aziendale del codice GS1.
3. Descrivere caratteristiche formali e sostanziali delle etichette logistiche.
4. Se le prime 7 cifre (a sinistra) di un codice EAN-8 sono 8-0-3-3-8-7-5 il digit di controllo è 7, 2 o 8?
5. Qual è il digit di controllo di un codice le cui prime 12 cifre sono: 2-0-0-0-0-9-0-0-0-6-7-0?
6. Quante barre (moduli sia chiari sia scuri) costituiscono un codice a barre GTIN-8?
7. Qual è il codice GTIN-13 della confezione da 150 g di un prodotto che costa 5,20 euro al chilogrammo?
 - a. 2110078001604
 - b. 2110016000784
 - c. 2110016000694
 - d. 2110016000785

Capitolo 15 Shelf life: aspetti generali e impostazione del problema

Premesse e definizioni

La traduzione letterale di *shelf life* – l'espressione più frequentemente utilizzata per descrivere la "durabilità" di un prodotto – è illuminante; infatti la locuzione "vita di scaffale", evocando il punto di vendita, rende bene il significato commerciale e pragmatico di questo concetto. Esistono comunque molte definizioni dell'espressione *shelf life*, più sintetiche, più ampie o con particolari accezioni.

1. Proporre una definizione per le espressioni *shelf life secondaria* e *shelf life ideale*.
2. L'equivalente in lingua inglese di data di scadenza è *sell by* oppure *best before*?
3. Provare a spiegare la relazione che esiste tra ottimizzazione della *shelf life* e ottimizzazione del packaging.
4. Come si può definire la minima vita di scaffale che un prodotto deve avere per restare competitivo sul mercato, in base ai comportamenti dei consumatori e alle esigenze della distribuzione?

Fattori che influenzano la shelf life degli alimenti

La complessità e la variabilità del problema di *shelf life* derivano sia dal grande numero di possibili situazioni diverse (lo stesso prodotto può essere confezionato e conservato in molti modi diversi), sia dal fatto che la durabilità di un alimento confezionato è, in ogni circostanza, funzione di numerose variabili. Queste possono essere raggruppate in variabili del prodotto, variabili del packaging e variabili dell'ambiente.

1. Indicare le prevalenti modalità di deterioramento qualitativo per un prodotto molto deperibile e per uno poco deperibile.
2. Indicare almeno due fattori variabili che influenzano la *shelf life* e che riguardano direttamente il packaging.
3. Discutere le relazioni che esistono tra fattori ambientali e fattori intrinseci propri del prodotto.
4. Quanto è lunga, mediamente, la vita commerciale a temperatura ambiente di un latte sterilizzato? Quanto quella di una conserva?

Indici di qualità e limiti critici di accettabilità

Gli attributi di qualità sono parametri percepibili e misurabili che descrivono la qualità alimentare e consentono di quantificare il livello minimo di qualità che si è disposti ad accettare; spesso vengono classificati in indici chimici, fisici, microbiologici e sensoriali. Possono essere parametri misurabili strumentalmente, sensoriali (quando riferiti ai sensi umani e valutati con prove sensoriali) o essere rappresentati dalla misura strumentale di un parametro sensoriale (per esempio il colore o la consistenza). Sempre, comunque, deve essere possibile una loro misurazione quantitativa accurata e riproducibile. La scelta dell'attributo di qualità o IOF (*indices of failure*) da considerare risulta un momento fondamentale del problema di *shelf life* al quale riservare molta attenzione.

1. Proporre almeno tre IOF per il caffè torrefatto e macinato, confezionato sottovuoto.
2. Ipotizzare i criteri per stabilire il limite critico di accettabilità di un gelato confezionato.
3. Rappresentare graficamente, con un diagramma cartesiano, il concetto di shelf life e di raggiungimento del livello critico di un indice di qualità per un prodotto secco da forno.
4. Rappresentare graficamente, con un diagramma cartesiano, il concetto di shelf life e di raggiungimento del livello critico di un indice di qualità per un latte pastorizzato.

Strategie di base nello studio della shelf life

Il problema di shelf life è sempre piuttosto complesso e richiede pertanto un'attenta strategia di approccio. A tal fine, per decidere se adottare un approccio predittivo o simulativo o un test accelerato, può essere utile considerare la sequenza di eventi che determina il decadimento qualitativo. Qualunque sia la direzione scelta nell'affrontare lo studio della shelf life, le caratteristiche del packaging sono sempre molto importanti e consentono anche un'ulteriore classificazione dei problemi di shelf life, in problemi *prodotto-dipendente* e problemi *packaging-dipendente*; tale classificazione è particolarmente utile e opportuna quando si scelga un approccio previsionale.

1. Discutere quando le prestazioni del materiale o della confezione condizionano la velocità di decadimento della qualità.
2. Proporre due casi di shelf life prodotto-dipendente.
3. Definire che cosa si intende per approccio di simulazione della shelf life.
4. Che cosa si può intendere per approccio testa-coda in uno studio di shelf life?
5. Rappresentare graficamente il concetto di studio predittivo della shelf life.
6. Una macedonia di frutta in atmosfera protettiva deve considerarsi un caso di shelf life prodotto-dipendente o packaging-dipendente?

Capitolo 16 Shelf life prodotto-dipendente

Introduzione

I problemi di shelf life che si possono definire “prodotto-dipendente” sono quelli nei quali il ruolo dell’imballaggio è sostanzialmente passivo, limitandosi a escludere, quasi completamente, le influenze dell’ambiente esterno. Queste situazioni corrispondono al confezionamento di alimenti e bevande, per lo più a media/lunga conservabilità, in imballaggi barriera a gas e vapori e poco o nulla trasparenti alle radiazioni elettromagnetiche potenzialmente pericolose.

1. Proporre due situazioni di problema di shelf life prodotto-dipendente, riguardanti una confezione rigida e una flessibile.
2. Discutere l’importanza della temperatura per i casi di shelf life prodotto-dipendente.
3. Qual è il motivo principale per cui i prodotti freschi raramente danno luogo a problemi di shelf life prodotto-dipendente?

Modelli di previsione basati sulle leggi della cinetica chimica

Per un gran numero di alimenti confezionati la perdita di qualità nel tempo può essere descritta, a temperatura costante, dall’espressione generale della cinetica chimica:

$$\pm \frac{dQ}{dt} = KQ^n$$

L’esponente di Q , nella maggior parte dei casi, ha il valore 0, 1 o 2 e, pertanto, la cinetica si definirà, rispettivamente, di ordine zero, primo e secondo. In ogni caso, i diversi ordini cinetici si distinguono nettamente solo per ampi intervalli di variazione dell’indice considerato. Al contrario, se l’interesse è limitato a una modesta variazione percentuale dell’indice di qualità considerato, tutti i fenomeni possono essere approssimati a una cinetica di ordine zero, che assume una velocità costante del fenomeno.

1. Rappresentare graficamente in un diagramma cartesiano le cinetiche di ordine zero e secondo.
2. Ammettendo un ordine zero, la shelf life è pari al rapporto tra una velocità e una differenza di valori di indice di qualità o al rapporto inverso?
3. Integrare tra il tempo zero e il tempo di shelf life l’espressione generale della cinetica chimica nel caso di Q^0 e Q^1 .
4. Proporre una spiegazione di come si possa determinare l’ordine di reazione per un fenomeno di decadimento qualitativo di interesse.
5. Se la cinetica di una reazione di decadimento è di ordine zero:
 - a. la velocità di decadimento dipende dalla concentrazione dei reagenti;
 - b. la velocità di decadimento è costante;
 - c. la velocità di decadimento dipende dalla temperatura;
 - d. la velocità di decadimento diminuisce nel tempo.

Modelli di previsione della crescita microbica

In molte situazioni reali la vita commerciale dei prodotti dipende dalle loro caratteristiche igieniche e la carica batterica totale viene assunta come indice di qualità, quindi di durabilità del prodotto. La crescita microbica nel tempo è descritta da curve di tipo sigmoideale, caratterizzate dalle fasi di latenza (o ritardo), di sviluppo esponenziale e stazionaria.

1. Qual è il valore del logaritmo naturale di 2?
2. A quale ordine cinetico (zero, primo o secondo) è assimilabile, in modo approssimato, la curva di crescita di una popolazione microbica?
3. Quali parametri possono derivarsi dalla modellazione secondo l'equazione di Gompertz di una curva di crescita microbica e come possono essere impiegati in un problema di shelf life?
4. Supponendo che, a una data temperatura e per una specie microbica prevalente, N_i valga $0,5 \cdot 10^3$, il valore limite di crescita microbica $N_{s.l.}$ valga 10^6 e t_{2g} sia pari a 3 h, calcolare la shelf life applicando il modello dei tempi di generazione.

Modelli di previsione del decadimento sensoriale

Accade molto spesso che le modificazioni di importanti attributi sensoriali precedano nel tempo il raggiungimento di livelli di proliferazione microbica inaccettabili o che variazioni sensoriali siano percepibili prima che un'analisi chimica convenzionale possa mettere in evidenza una significativa modificazione del prodotto. Molte modificazioni sensoriali sono una diretta conseguenza delle prestazioni dei materiali di confezionamento: fenomeni di migrazione positiva o negativa, di permeazione di gas o aromi e di trasmissione luminosa sono molto spesso alla base di inaccettabili modificazioni sensoriali. A tutt'oggi, però, non esistono modelli previsionali capaci di correlare con precisione le prestazioni dei materiali di packaging con il decadimento sensoriale degli alimenti ed è quindi giustificato considerarli come eventi prodotto-dipendente.

1. Proporre un test sensoriale di tipo descrittivo, uno di affettivo e uno discriminante.
2. Discutere l'utilità dei test sensoriali in un problema di shelf life di uno snack croccante e fritto, ipotizzando un protocollo di azioni utili alla soluzione.
3. Indicare un caso in cui il difetto sensoriale può, verosimilmente, anticipare il danno igienico e un caso opposto.

Altri modelli di previsione e modelli non cinetici

Nei casi in cui la shelf life può essere associata strettamente a un problema diffusionale possono essere utilmente impiegati modelli che derivano dalle leggi della diffusione di Fick. In altre circostanze, i fenomeni di decadimento della qualità, corrispondendo a eventi sostanzialmente indipendenti dalle caratteristiche del packaging (definibili quindi come problemi prodotto-dipendente), possono essere descritti senza fare riferimento a un dato cinetico come la velocità di reazione o un coefficiente di diffusione.

1. Proporre almeno due casi in cui la shelf life possa essere prevista senza ricorrere alla velocità di un fenomeno di decadimento.

2. Proporre un esempio di shelf life prodotto-dipendente in cui la durabilità del prodotto possa essere studiata ricorrendo alle leggi della diffusione.
3. Quale tra le seguenti espressioni è corretta nella valutazione della shelf life che dipende da un fenomeno di diffusione?

a.
$$t_{s.l.} = \left(\frac{m_c}{m_{eq}} \frac{V}{A} \right)^2 \frac{1}{D}$$

b.
$$t_{s.l.} = \left(\frac{m_{s.l.}}{m_{\infty}} \frac{V}{A} \right)^2 \frac{D}{L}$$

c.
$$t_{s.l.} = \left(\frac{m_{s.l.}}{m_{\infty}} \frac{A}{V} \right)^2 \frac{1}{D}$$

Velocità di reazione, shelf life e temperatura

Quasi tutte le reazioni di decadimento della qualità alimentare sono fortemente influenzate dalla temperatura e la dipendenza della loro velocità dalla temperatura del sistema è efficacemente descritta dalla legge di Arrhenius. In relazione ai problemi di shelf life prodotto-dipendente, ogni considerazione applicabile per le costanti di velocità dei fenomeni ha una corrispondenza negli aspetti di durabilità dei prodotti. Per esempio, i valori di energia di attivazione che descrivono la sensibilità termica delle reazioni di decadimento possono essere utilizzati come parametri della sensibilità termica della shelf life che da quelle reazioni è influenzata.

1. È maggiore l'energia di attivazione dell'ossidazione dei lipidi o quella della denaturazione delle vitamine idrosolubili?
2. Se due reazioni di decadimento hanno la stessa energia di attivazione:
 - a. hanno la stessa velocità;
 - b. non possono avvenire contemporaneamente;
 - c. avranno un uguale incremento di velocità per un dato aumento di temperatura;
 - d. avranno un'uguale diminuzione di velocità per un dato aumento di temperatura;
 - e. avranno un'uguale diminuzione di velocità per una data riduzione di temperatura.
3. Il parametro Q_{10} rappresenta:
 - a. il prodotto delle velocità di reazione a due temperature che differiscono di 10 °C;
 - b. il rapporto delle velocità di reazione a due temperature che differiscono di 10 °C;
 - c. un numero adimensionale che descrive la sensibilità termica di una reazione;
 - d. la velocità di reazione a 10 °C.
4. L'energia di attivazione di una reazione di decadimento qualitativo:
 - a. dipende dall'ordine della reazione;
 - b. dipende dalla temperatura;
 - c. è una stima della sensibilità termica della velocità di reazione;
5. Quali sono le unità di misura del rapporto E_a/R ?

Test di shelf life accelerata

I test di shelf life accelerata sono, per definizione, delle prove di conservazione dei prodotti alimentari confezionati, svolte in condizioni tali da rendere più veloce il decadimento quali-

tativo e che consentono di stimare, attraverso calcoli opportuni, il tempo di shelf life nelle condizioni reali e di interesse. Le condizioni che accelerano il decadimento possono essere ricercate nell'esposizione alla luce (continua e di elevata potenza), a valori di umidità relativa più alti di quelli delle reali condizioni di conservazione e a concentrazioni di ossigeno superiori a quella atmosferica; tuttavia, nella maggior parte dei casi e con specifico riferimento ai problemi di shelf life prodotto-dipendente, corrispondono a conservazioni a temperature più alte di quelle della distribuzione commerciale. Gli opportuni calcoli corrispondono all'applicazione di leggi che correlano la velocità del fenomeno che si sta considerando con l'intensità del fattore utilizzato per accelerare il decadimento dell'indice di qualità.

1. Qual è il significato dell'acronimo *ASLT*?
2. La corretta esecuzione di un test di shelf life accelerata richiede:
 - a. la conoscenza dell'energia di attivazione della reazione di decadimento più rapida;
 - b. la conoscenza dell'ordine cinetico della reazione di decadimento più rapida;
 - c. entrambe le risposte sono corrette;
 - d. nessuna risposta è corretta.
3. Oltre alla temperatura, quali altri fattori possono essere utilizzati per accelerare il corso di una reazione di decadimento qualitativo?
4. Come si può convertire la seguente espressione per ottenere direttamente la relazione tra le temperature del test accelerato e la shelf life prevista?

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Shelf life a temperature variabili

I modelli di previsione della shelf life più comuni valgono rigorosamente a temperature costanti. Nella maggior parte dei casi reali, però, la vita commerciale di un alimento non si svolge a temperatura costante, ma piuttosto in un regime di temperature variabili determinate, per esempio, dal ciclo dell'impianto frigorifero o dall'alternanza giorno/notte che, tuttavia, non è difficile registrare accuratamente con strumenti economici e affidabili. Conoscendo la storia termica del prodotto, cioè la relazione tempo-temperatura, è possibile con diverse tecniche prevedere approssimativamente la shelf life anche in tali condizioni.

1. Quali informazioni occorrono per stimare una shelf life a temperature variabili?
2. Quale tra le seguenti è l'espressione corretta per stimare una shelf life a temperature variabili?
 - a. $Q_i = Q_{min} \sum_{n=1}^{n=SL} K_n t_n$
 - b. $Q_{min} = Q_i \sum_{n=1}^{n=SL} \frac{1}{K_n t_n}$
 - c. $Q_{min} = Q_i \sum_{n=1}^{n=s.l.} K_n t_n$
3. Proporre un caso verosimile di conservazione di un prodotto deperibile soggetto a fluttuazione di temperatura durante la shelf life.

Dipendenza non lineare della velocità di un fenomeno

Considerando processi che coinvolgono sistemi molto eterogenei e biologicamente attivi, come gli alimenti, non è raro verificare situazioni in cui la legge di Arrhenius non sembra potersi applicare nella descrizione della relazione che lega la temperatura alla velocità di modificazione di un indice di qualità. Quella di Arrhenius non è l'unica relazione utilizzabile per descrivere gli effetti della temperatura su un fenomeno e diverse altre leggi sono note e utilizzate in specifici contesti.

1. Quale tra le seguenti è la formulazione corretta dell'equazione di Belehradek?

a. $\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = b_{\lambda}(T_{\min,\lambda} - T)$

b. $\sqrt{\lambda} = b_{\lambda}(T - T_{\min,\lambda})$

c. $\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = b_{\lambda}(T - T_{\min,\lambda})$

2. Proporre plausibili spiegazioni per un fenomeno di decadimento qualitativo la cui velocità, al variare della temperatura, non segue la relazione di Arrhenius.

3. Scrivere l'equazione di Arrhenius in forma esponenziale e in forma logaritmica.

Capitolo 17 Shelf life packaging-dipendente

Introduzione

I problemi di shelf life definiti “packaging-dipendente” sono quelli per i quali il mantenimento della qualità alimentare è fortemente influenzato, sia qualitativamente sia quantitativamente, dalle specifiche proprietà degli imballaggi. Sebbene le proprietà che possono condizionare la shelf life siano numerose (per esempio la conducibilità termica, la resistenza alle sollecitazioni meccaniche, la trasparenza alle radiazioni e l'inerzia nei confronti dei fenomeni di interazione), le più importanti sono quelle legate ai fenomeni diffusionali di permeazione, sia perché determinano le modificazioni più frequenti e più rilevanti, sia perché per esse esistono modelli di previsione e descrizioni teoriche che possono utilmente orientare nella soluzione dei reali problemi di shelf life.

1. Proporre un caso di shelf life packaging-dipendente per un prodotto liquido in bottiglia di vetro.
2. Motivare tutte le ragioni per cui la concentrazione dell'ossigeno può variare all'interno di una confezione.
3. Indicare quale tra le seguenti situazioni può definirsi un problema di shelf life prodotto-dipendente e per quali ragioni:
 - a. una conserva di fagiolini in scatola di banda stagnata;
 - b. una conserva di fagiolini in barattolo di vetro.

Problemi di shelf life dipendenti da scambi di ossigeno e da scambi di vapor d'acqua: principali differenze

A parità di pressione assoluta la pressione parziale dell'ossigeno nell'aria ambiente può ritenersi costante. Il valore della pressione assoluta nell'atmosfera può variare in funzione della temperatura, dell'umidità assoluta e dell'altitudine rispetto al livello del mare, ma in modo relativamente contenuto. L'umidità relativa dell'ambiente è invece molto più variabile; influenzata dalla temperatura e dalla ventilazione, l'umidità relativa degli ambienti in cui sono conservati i prodotti alimentari può variare tra il 30 e il 100%. Insieme al valore della forza motrice del trasferimento di aeriformi, anche il livello critico e le proprietà barriera sono importanti differenze tra i problemi di shelf life che dipendono dall'ossigeno o dal vapor d'acqua.

1. Discutere le differenze tra i problemi di shelf life che dipendono dagli scambi di ossigeno e quelli che dipendono dagli scambi di vapor d'acqua, mettendo in evidenza le maggiori complessità e criticità.
2. Indicare i polimeri plastici meno permeabili all'ossigeno e quelli più barriera al vapor d'acqua.
3. Indicare almeno tre prodotti alimentari per i quali le esigenze di contenimento appaiono maggiori e più critiche e motivare la scelta.
4. È maggiore la sensibilità all'ossigeno degli oli o delle salse?
5. Indicare in bar, kPa e atm la pressione parziale dell'ossigeno a livello del mare.

6. L'effetto della temperatura sulla tensione di vapore è:
 - a. linearmente proporzionale;
 - b. inversamente proporzionale;
 - c. esponenziale.
7. Nell'aria ambiente:
 - a. il contenuto % di ossigeno è variabile e l'umidità costante;
 - b. il contenuto % di ossigeno è costante e l'umidità variabile;
 - c. il contenuto % di ossigeno e l'umidità sono costanti;
 - d. il contenuto % di ossigeno e l'umidità sono variabili.

Ruolo della geometria del packaging

In qualsiasi problema di shelf life legato a un problema di diffusione di aeriformi la geometria del contenitore può influenzare la vita commerciale, poiché condiziona il rapporto superficie/volume. La superficie, ovviamente, regola la quantità di aeriforme che permea e quanto più piccola è la superficie permeabile per unità di prodotto contenuto, tanto più estesa potrà risultare la shelf life.

1. Per estendere la shelf life di un alimento sensibile agli scambi gassosi:
 - a. è opportuno scegliere una forma simmetrica dell'imballaggio;
 - b. è opportuno diminuire il rapporto superficie dell'imballaggio/volume del prodotto;
 - c. è opportuno aumentare il rapporto superficie dell'imballaggio/volume del prodotto.
2. Indicare quali delle seguenti affermazioni sono corrette:
 - a. la shelf life di una confezione alimentare di grandi dimensioni è maggiore di quella di una piccola confezione (contenente lo stesso prodotto e a parità di condizioni di conservazione) perché aumenta il rapporto superficie/volume;
 - b. la shelf life di una confezione alimentare di grandi dimensioni è maggiore di quella di una piccola confezione (contenente lo stesso prodotto e a parità di condizioni di conservazione) perché diminuisce il rapporto superficie/volume;
 - c. la shelf life di una confezione alimentare di grandi dimensioni è maggiore di quella di una piccola confezione (contenente lo stesso prodotto e a parità di condizioni di conservazione) solo nel caso di imballaggi permeabili e/o trasparenti;
 - d. la shelf life di una confezione alimentare di grandi dimensioni è maggiore di quella di una piccola confezione (contenente lo stesso prodotto e a parità di condizioni di conservazione) solo nel caso di imballaggi di materiali rigidi e non trasparenti.
3. Proporre una definizione del rapporto di forma.

Ruolo dello spazio di testa

In relazione ai fenomeni di trasmissione di aeriformi, una variabile di packaging molto importante e poco conosciuta è il volume della confezione non occupato dall'alimento. Questa grandezza, che è facilmente regolabile in fase di progettazione dell'imballaggio, dipende anche dalla natura dell'alimento contenuto. L'importanza di questo parametro negli studi di shelf life è dovuta al fatto che un ridotto *UFV* si associa a rapide variazioni della concentrazione dell'aeriforme permeante, che possono comportare conseguenze sulla conservabilità del prodotto, mentre un alto volume libero può rappresentare una sorta di protezione rispetto a ciò che permea dall'esterno della confezione, sia perché ne determina una forte diluizio-

ne sia perché rappresenta una sufficiente riserva dell'atmosfera protettiva posta all'interno della confezione per stabilizzare l'alimento.

1. Spiegare la differenza tra i concetti *spazio di testa* e *unfilled volume*.
2. Per un alimento sensibile all'ossigeno, confezionato in atmosfera protettiva, è opportuno che il volume non occupato dall'alimento:
 - a. sia molto piccolo;
 - b. sia molto grande;
 - c. è indifferente.
3. Descrivere la tecnica distruttiva per la misurazione dell'UFV.
4. Applicando il metodo della diluizione della CO_2 , calcolare l'UFV di una confezione nella quale iniettati 15 μL di anidride carbonica se ne è determinata una % relativa dello 0,5%.

Finestre di Oswin

Poiché i fenomeni di diffusione dell'ossigeno e del vapor d'acqua sono certamente i più rilevanti nello studio della shelf life di un prodotto confezionato in imballaggi flessibili, può risultare utile considerare insieme le caratteristiche di permeabilità a ossigeno e vapor d'acqua nelle cosiddette "finestre di Oswin", che prendono il nome dallo scienziato inglese Charles R. Oswin che le propose. Esse rappresentano in pratica dei diagrammi nei quali sono delimitati alcuni valori corrispondenti alle condizioni di massima estensione della conservabilità di un prodotto.

1. Nelle cosiddette "finestre di Oswin":
 - a. è possibile ricavare la shelf life dei prodotti più deperibili;
 - b. è possibile individuare i materiali di confezionamento più adatti per ogni singolo alimento;
 - c. gli assi orizzontale e verticale rappresentano, rispettivamente, la permeabilità all'ossigeno e quella al vapor d'acqua;
 - d. gli assi orizzontale e verticale rappresentano, rispettivamente, la resistenza all'ossigeno e quella al vapor d'acqua;
 - e. gli assi orizzontale e verticale rappresentano, rispettivamente, il tempo di shelf life e la temperatura.
2. Discutere i problemi di shelf life di un formaggio fresco e rappresentarne, approssimativamente, la corrispondente finestra di Oswin.
3. Discutere i problemi di shelf life della carne fresca e rappresentarne, approssimativamente, la corrispondente finestra di Oswin.
4. Perché gli assi orizzontale e verticale delle finestre di Oswin sono in scala logaritmica?

Modelli di previsione della shelf life dipendente dagli scambi di umidità

Le conseguenze di uno scambio di umidità tra microambiente della confezione e macroambiente esterno sono sempre rilevanti per la conservazione della qualità di un prodotto, sia che corrispondano a una diminuzione del contenuto umido del prodotto sia che comportino una sua idratazione. Per affrontare un problema di shelf life che dipende dagli scambi di umidità, occorre raccogliere informazioni relative all'imballaggio (spessore, costante di permeabi-

lità al vapor d'acqua, superficie permeabile), all'ambiente (temperatura e umidità relativa), al prodotto (isoterma di desorbimento o adsorbimento e valori critici di contenuto umido).

1. Proporre le definizioni e le unità di misura di attività dell'acqua, umidità relativa, umidità assoluta e pressione del vapore.
2. Quali sono i valori di a_w limite per la crescita di batteri, lieviti e muffe?
3. Definire il contenuto umido critico per un prodotto secco e indicarne le unità di misura.
4. Tracciare l'isoterma di adsorbimento per un prodotto igroscopico e per una sostanza cristallina.
5. Indicare quali tra i seguenti fattori è indispensabile conoscere per studiare la shelf life di un prodotto da forno secco:
 - a. l'isoterma di adsorbimento dell'acqua;
 - b. l'isoterma di desorbimento dell'acqua;
 - c. l'umidità iniziale (ottimale);
 - d. l'umidità finale (critica);
 - e. la permeabilità ai gas dell'imballaggio;
 - f. la temperatura di conservazione;
 - g. l'umidità dell'ambiente di conservazione;
 - h. la permeabilità al vapor d'acqua dell'imballaggio.
6. Discutere motivazioni e modalità dell'approssimazione per linearizzazione dell'isoterma.
7. Proporre almeno due esempi in cui sia verosimile, per un prodotto umido, una perdita di peso senza variazioni di attività dell'acqua.
8. Le isoterme di adsorbimento/desorbimento del vapor d'acqua rappresentano:
 - a. la relazione tra temperatura e umidità assoluta;
 - b. la relazione tra tempo e umidità assoluta;
 - c. la relazione tra umidità relativa e umidità assoluta;
 - d. la relazione tra tempo e umidità relativa;
 - e. la relazione tra temperatura e umidità relativa.

Modelli di previsione della shelf life dipendente dagli scambi di gas

Sebbene la shelf life di un alimento confezionato in imballaggio flessibile possa essere condizionata da fenomeni di permeazione di svariati gas, indubbiamente l'interesse maggiore riguarda la permeazione dell'ossigeno; la questione generale riferita al caso specifico della trasmissione è sostanzialmente applicabile alla permeazione di qualsiasi altro gas. Il modello di descrizione prevede la definizione di tre velocità diverse: V_1 velocità di diffusione dell'ossigeno attraverso il materiale, V_2 velocità di assorbimento e/o di consumo di ossigeno da parte del prodotto, V_3 velocità di variazione della pressione parziale interna di ossigeno.

1. Per un alimento sensibile all'ossigeno la shelf life è:
 - a. inversamente proporzionale alla permeabilità del materiale;
 - b. direttamente proporzionale alla permeabilità del materiale;
 - c. direttamente proporzionale alla temperatura;
 - d. inversamente proporzionale alla temperatura.
2. La velocità di consumo di ossigeno in una reazione chimica è:

- a. direttamente proporzionale alla temperatura;
 - b. direttamente proporzionale alla pressione parziale di ossigeno;
 - c. entrambe le risposte sono corrette;
 - d. nessuna risposta è corretta.
3. Se un alimento confezionato in un imballaggio flessibile ha un'alta velocità di consumo dell'ossigeno:
 - a. la permeazione è condizionata dalla velocità di consumo e non si accumula ossigeno;
 - b. la permeazione è condizionata dalla velocità di consumo e si accumula ossigeno;
 - c. la permeazione è condizionata dalla velocità di accumulo dell'ossigeno.
 4. Quale delle seguenti espressioni rappresenta la dipendenza della velocità di ossidazione dalla concentrazione di ossigeno?
 - a.
$$V = \frac{[O_2]}{a + b[O_2]}$$
 - b.
$$V = \frac{[O_2](a + b)}{[O_2]}$$
 - c.
$$V = \frac{a + b[O_2]}{[O_2]}$$
 - d.
$$V = \frac{a + [O_2]}{b + [O_2]}$$
 5. Discutere i fenomeni responsabili delle variazioni di composizione di un'atmosfera protettiva.
 6. Descrivere il modello generale di rappresentazione dei fenomeni che interessano la shelf life di un prodotto alimentare sensibile all'ossigeno, confezionato in aria in un imballaggio permeabile.
 7. Rappresentare in un diagramma cartesiano la relazione tra la velocità di consumo dell'ossigeno e la pressione parziale interna alla confezione.

Shelf life per una sostituzione di materiali

Molto spesso il problema di shelf life non si pone come studio originale per un nuovo prodotto o per nuove condizioni di commercializzazione quanto, piuttosto, come definizione del tempo di conservazione in un nuovo materiale di imballaggio o in un nuovo contenitore di un prodotto conosciuto. In questi casi è possibile applicare soluzioni molto semplici, sebbene molto approssimate, al problema di shelf life.

1. Discutere i presupposti sui quali si basa il metodo di soluzione dei problemi di shelf life per sostituzione del packaging, nei casi packaging-dipendenti.
2. Per un alimento sensibile all'ossigeno, cambiando la permeabilità dell'imballaggio da un valore di 150 a un valore di 25 la shelf life:
 - a. aumenta di 25 volte;
 - b. aumenta di 0,17 volte;

- c. aumenta di 6 volte;
 - d. tutte le risposte sono errate.
3. In un problema di sostituzione di materiali la shelf-life del prodotto nel nuovo imballaggio può essere stimata con la seguente espressione:
- a. $P_{old} P_{new} = SL_{old} SL_{new}$
 - b. $P_{old} SL_{old} = P_{new} SL_{new}$
 - c. $P_{old} / P_{new} = SL_{old} / SL_{new}$
 - d. $P_{old} / SL_{old} = P_{new} / SL_{new}$
 - e. $SL_{old} / P_{old} = SL_{new} / P_{new}$
 - f. $P_{new} / P_{old} = SL_{old} / SL_{new}$
4. In un problema di sostituzione di materiali per stimare la nuova shelf life:
- a. occorre conoscere le caratteristiche di barriera dei materiali e la vecchia shelf life;
 - b. è sufficiente conoscere le caratteristiche di barriera del materiale che si sostituisce;
 - c. nessuna risposta è corretta.

Indice analitico

A

- ABS (copolimero acrilonitrile/butadiene/stirene), 224, 225
- Accelerated shelf life test (ASLT) *vedi* Shelf life accelerata, test di
- Accettabilità, limiti critici di, 426-427
- Acciaio/i, 7, 11, 74, 149, 156-161, 278 (*vedi anche* Banda/e)
- caratteristiche e produzione, 157
 - inossidabili (inox), 20, 31, 32, 33, 34, 37, 117, 119, 124, 149, 160-161, 163, 322
 - austenitici, 160-161
 - rivestiti, 149, 156-160, 161, 313
 - tin free steel (TFS), 3, 159
- Accoppiati *vedi* Poliaccoppiati
- Acetato di
- cellulosa (CA), 225
 - etile, 101, 114, 217, 252
 - vinile, 217, 220, 264
- Acetobacter aceti*, 375
- Acid polishing, 146
- Acido/i
- acetico, 117, 121, 141, 159, 356, 375, 381
 - acrilico, 217
 - adipico, 221, 223
 - 6-aminocapronico, 221
 - 1-aminoundecanoico, 124
 - ascorbico, 372, 374
 - borico, 134
 - carbonico, 224, 355, 357-358
 - citrico, 159, 375
 - cloridrico, 17, 144
 - fluoridrico, 135, 140, 146
 - galatturonico, 244
 - lattico, 159, 241, 246-247, 257, 375, 381
 - metacrilico, 217, 221
 - peracetico, 322
 - piruvico, 356
 - polinsaturi, 372
 - solfidrico, 169
 - solforico, 155, 190, 197, 227
 - tartarico, 159
 - tereftalico, 124, 219
- Acinetobacter* spp., 353
- Acqua ossigenata, 183, 321-322, 328, 371-372
- Acrilonitrile, 224, 225, 243
- Active packaging, 366-377, 383-384
- eliminazione di sostanze indesiderate, 367-372
 - rilascio di sostanze utili, 372-377
 - antimicrobici, 374-377
 - antiossidanti, 373-374
- Additivi per i materiali di packaging, 17-18, 29, 68, 86, 107-108, 109, 119, 154, 158-159, 162, 166, 256, 180, 182, 185, 187-189, 195, 206, 219, 220, 226, 253, 255, 256, 257, 281, 315, 319, 320, 344, 347, 358, 368, 397
- antifog, 29, 107, 108, 109, 281
 - antistatici, 29, 107, 108, 109, 226, 320
 - lubrificanti, 107, 154, 158-159, 162, 166, 256, 312
 - plastificanti, 86, 107, 219, 220, 256
- Adesivi
- a base polimerica, 164, 165
 - a freddo, 285, 291-292
 - per etichette, 399-401
 - per laminazione, 260, 264
 - termofusibili (hot melt), 220, 261, 291, 312, 399, 401, 402
- Aeromonas hydrophila*, 353, 354, 375
- Aerosol, contenitori per, 160, 162-163, 328
- Adesività *vedi* Superficie, proprietà di
- Adsorbimento/desorbimento, isoterma di, 465-471
- linearizzazione, 469-471
- Aggraffatura, 162, 165-166, 167-169, 325
- AISI (American Iron and Steel Institute), 160
- Alchil ammidi, 261

- Alcoli, 17, 101, 153, 177-178, 217, 218, 322, 327, 364
- Alluminio, 7, 11, 35, 73-74, 117, 119, 149-156, 157, 159, 161, 162, 164, 166, 167, 169, 172, 173
- anodizzato, 152, 155
 - foglio sottile, 153-154
 - laminato sottile, 154
 - leghe di, 150-153
 - passivazione, 152
 - pentolame, 154
 - produzione e caratteristiche, 150-153
- Alteromonas* spp., 352, 353
- Amido, 192, 241-243, 246, 250, 251, 252-253, 254, 255, 256, 257
- termoplastico, 243, 255
- Amplificatori di sforzo, 46-47, 293
- Analisi sensoriale, 128, 438-443
- Anello (guarnizione) di tenuta, 300, 301, 302, 303, 304, 305
- Annealing *vedi* Ricottura
- Anodizzazione, 152, 155
- Antimicotici, 322
- Antimicrobiche, proprietà, 18-19
- Antimicrobici, 356, 372, 374-377
- Antiossidanti, 372, 373-374, 375
- Apertura facilitata (easy open), 2, 47, 151, 164, 168-169, 283
- APET *vedi* Polietilenterefalato amorfo
- Application identifier (AI), 412, 413, 415
- Argille, 146, 147
- Arrhenius, legge di, 85, 88, 89, 115, 444-446, 449, 451
- Aseptic packaging *vedi* Condizionamento asettico
- ASLT *vedi* Shelf life accelerata, test di
- Assorbimento della luce, 56, 58-60, 263
- spettri di, 66-69
- Assorbitori di ossigeno, 314, 370-373
- ASTM (American Society for Testing and Materials), 3, 14-15, 90, 128
- metodiche standard, 14-15
 - D543, 14
 - D570, 14
 - D996, 1
 - D1434, 90
 - D3929, 14
 - D3985, 90
 - F119, 14, 15
 - F1307, 90
- Astuccio preincollato, 200-201, 267
- Atmosfera protettiva, confezionamento in, 3, 335-336, 344-366, 481-484
- alimenti autorizzati, 345
 - gas di imballaggio,
 - anidride carbonica, 353-358
 - autorizzati, 344-345
 - argon, 349-350
 - azoto, 349
 - effetti sugli alimenti, 347-349, 350
 - elio, 350-351
 - monossido di carbonio, 358-359
 - ossigeno, 351-353
 - protossido d'azoto, 350
 - macchine e tecniche di confezionamento, 360-362
 - confezionatrici form fill seal, 360-361
 - confezionatrici sottovuoto compensato, 360, 361
 - nel corso della shelf life, 481-484
 - principi e funzioni, 344-345
 - prodotti che non respirano, 362-363
 - prodotti che respirano 363-366
- Atmosfere attive e passive, 336
- Attivazione, energia di, 444, 445, 446, 447, 449, 451, 452
- Attività dell'acqua (*aw*), 463, 464, 465, 467, 471, 480
- Attributi sensoriali, 429, 438-439, 441, 442
- Autorefrigeranti, 384
- Autoriscaldanti, 384
- B**
- Bacillus* spp., 248, 354
- B. cereus*, 354, 375
- Bagging, 281-284
- Bag in drum, 163-164
- Bagnabilità *vedi* Superficie, proprietà di
- Banda/e
- cromata, 158, 159, 164, 167
 - stagnata, 35 156, 158-159, 162, 164, 166, 172
 - non stagnate, 3, 159
- Barattoli e altri contenitori metallici, 5, 159-160, 161-170, 172, 211, 310, 321, 325, 328, 367, 390-391, 395, 400, 429
- barattoli (lattine)
 - aggraffatura dei fondelli, 167-169
 - scatole a 3 pezzi, 164-166
 - scatole a 2 pezzi imbutite, 166-167
 - contenitori per aerosol, 162-163
 - fusti, barili e barilotti, 163-164
 - rivestimenti protettivi interni, 169-170
 - tubetti deformabili, 161-162
- Barriera
- funzionale, 126, 271, 272, 273
 - materiali, 249-252, 271, 455-456, 483-484

- Batteri, 19-20, 242, 248, 315, 332, 337, 338, 342, 350-354, 359, 367, 370, 374-375, 381-382, 436-438, 463-464
- Belehradek, equazione di, 451
- Best before, 423
- BET, equazione, 467
- BHT *vedi* Butilidrossitoluene
- Biodegradabilità, 17-18, 240, 253
- Biodeteriorabilità, 17-18
- Biofilm, 19-20, 161, 320, 376
- Biological oxygen demand (BOD), 18
- Biopolimeri, 239-257, 261
- biodegradabilità e compostabilità, 253
 - di origine polisaccaridica, 241
 - direttamente estratti da fonti naturali, 241-245
 - da polisaccaridi, 241-244
 - da proteine, 244-245
 - materiali e imballaggi, 254-257
 - contenitori da schiume, 256-257
 - contenitori da termoformatura e iniezione, 256
 - film o pellicole, 255
 - ottenuti per sintesi, 246-247
 - permeabilità, 249
 - agli aromi, 252
 - al vapore acqueo, 251-252
 - a O₂ e CO₂, 249-251
 - prodotti da microrganismi, 247-248
 - proprietà termiche e meccaniche, 252-253
- Biotossicità, 17
- Bisfenol diglicidil etere (BADGE), 170
- Bisfenolo A, 124, 170, 223-224
- Blank *vedi* Preformato/i
- Blown film (film a bolla), 229-230, 245, 255
- BOD *vedi* Biological oxygen demand
- Bottiglie recipiente misura (CEE), 403-404
- Bottom tray, 284
- Boyle, legge di, 459-460
- Brillantezza (gloss), 65-66, 68
- Brochothrix thermosphacta*, 354, 359
- BSI (British Standard Institution), 128
- Bubble test, 294-295
- Bulk packaging, 2, 163
- Bunch fold wrapping, 279-280
- Burial test, 18
- Buste flessibili *vedi* Imballaggi flessibili
- Butadiene, 218, 224, 225
- Butilidrossitoluene (BHT), 114, 373
- Calandratura, 227
- Calore specifico, 31-32
- Campylobacter jejuni*, 353
- Capacità termica, 30, 31-32
- Capsule *vedi* Chiusure per corpi cavi
- Carbone, 35
 - attivo, 369
- Cariche inerti, 86
- Carta e cartone, 180-196, 198-203
- al solfito, 183, 198
 - astucci pieghevoli, 198-201
 - flangiatura e curlingatura, 200
 - fustella, 199
 - fustellatura-cordonatura, 199-200
 - piegatura-incollatura, 200
 - prefustellati stesi, 200
 - scatole a fondo automontante, 200
 - sistemi di piegatura, 200
 - sistemi di riempimento, 201
 - tecniche di confezionamento, 201
 - buste e sacchetti, 198
 - carte speciali, 190
 - impermeabile, 190
 - pergamena, 190
 - pergamino, 190, 198
 - surrogato pergamena (greaseproof), 190
 - trattate con emulsioni fluorurate, 190
 - umidoresistente, 190
 - cartoncino, 194-196
 - cartone ondulato, 183, 184, 191-194, 202, 203, 392, 400
 - macchine ondulatrici, 193
 - scatole di (slottate o tipo americano; pieghevoli; incollate e pronte all'uso), 202-203
 - cartone teso, 194-196
 - Kraft, 16, 46, 71, 183, 192, 198, 392
 - produzione, 180-189
 - additivi, 189
 - macchina continua a tavola piana, 186-189
 - materie prime, 180-182
 - pasta di carta, 182-184
 - sostanze collanti, 182
 - sostanze di carica, 181
- Caseina, 207, 241, 242, 244, 245, 257
- Cellophane, 22, 88, 97, 117, 197-198, 222, 227, 241, 253, 255
- Cellulosa, 22, 29, 175-180, 181, 182, 183, 184, 241, 242, 254, 257 (*vedi anche* Carta e cartone e Cellophane)
- fibre di, 176, 177, 178-182, 184, 185, 186, 187, 188
 - modellata, 196
 - rigenerata *vedi* Cellophane
- C**
- C enamel, 169
- CA *vedi* Acetato di cellulosa

- Cemented side seams, 164
- Ceramiche, 47, 124, 136, 146, 147, 148
 ciclo di produzione 147
- Cere paraffiniche, 261
- Cessione, 106, 107, 126
- Chain entanglement (concatenazione), 213, 287, 292
- Child proof, 310
- Chilling roll, 230
- Chitina, 18
- Chitosano, 18, 19, 242, 244, 250, 251, 377
- Chiusure per corpi cavi, 309-318
 ad avvvitamento, 310, 311-313
 a baionetta, 313
 a filettatura continua (screw cap), 310, 312-313
 roll-on, 310-311, 313
 a frizione (tappi), 310, 313-316
 a corona (crown), 310, 311, 314
 a incastro (snap-fit), 310, 311, 313
 in materiale plastico, 310, 311, 315-316
 in sughero, 310, 311, 314-315
 a prova di effrazione (tamper evident/proof), 310, 311, 312, 313, 317, 318
 bottone di sicurezza, 318
 classificazione, 310-311
 capsule per sottovuoto, 310-311, 316-318
 press-twist, 310, 311, 316, 317, 318
 pry-off, 310, 311, 316, 317
 snap-fit, 311
 twist-off, 310-311, 313, 316, 317, 318
 child proof, 310
 drop stop, 310
 linerless, 312
 per contenitori sottovuoto, 310, 316, 317
 screw cap, 312
 tamper proof, 310
- Cifra di controllo, 406, 408, 410, 413
- Cinetica chimica nella shelf life, 431-438
 di ordine zero, 432-434
 di primo ordine, 434-435
- Clausius-Clapeyron, equazione di, 91, 326
- Cling film, 280-281
- Cloro, 205, 219, 314, 322
- Cloruro
 di polivinile *vedi* Polivinilcloruro
 di polivinilidene (PVDC), 97, 100, 129, 205, 222, 223, 225, 231, 261, 264, 265, 325, 341, 362
 di vinile, 109, 124, 218-219, 264
- Clostridium*
C. botulinum, 342, 353, 354
C. perfringens, 353, 354
- Coadiuvanti, 17, 180, 182, 184, 191, 226, 228, 241, 246, 401
- Coating (rivestimento), 23, 29, 62, 70, 74, 160, 205, 243, 244, 248, 255, 261-262, 264, 266, 400, 401
- Codificazione di prodotti alimentari confezionati, 389, 404-417
 codici
 a barre, 404, 406, 412, 414-415, 416-417
 bidimensionali (2D), 415-417
 enti di codificazione, 404-405
 rappresentazione grafica dei codici, 414-416
 sistemi di codificazione, 405-414
- Coestrusione, 87, 220, 222, 230-231, 234, 255, 271-272, 277, 315
- COF *vedi* Frizione, coefficiente di
- Colata
 da soluzione (solvent casting), 227, 255
 per gravità, 153, 155-156
- Cold-end, 144
- Cold seal, 287, 291, 292
- Colore, alterazioni di, 68, 77, 337, 342, 421, 425, 462
- Combustione, comportamento alla, 14, 17
- Comonomeri, 213-214, 217-220, 222, 224-225, 248
- Compositi *vedi* Strutture composite e Poliaccoppiati
- Composizione, conformità di, 118
- Compostabilità/compostaggio, 17, 240, 243, 253, 254
- Composti organici volatili (VOC), 101-105, 338, 369, 397
- Condizionamento asettico, 164, 233, 265, 267-268, 286-287, 300, 323-324, 327-330
- Condizioni
 temperate, 91, 92
 tropicali, 91, 92, 93
- Conducibilità termica, 30, 31
- Confezionamento
 in atmosfera protettiva *vedi* Atmosfera protettiva, confezionamento in
 iperbarico, 335, 336
 ipobarico, 335, 336, 339
 sottovuoto *vedi* Sottovuoto, confezionamento
- Conservabilità, 422, 423, 424, 425
 di alcuni alimenti, 425
- Conservazione, termine minimo di, 423
- Contatto, angolo di, 26-29
- Contenitori,
 biopolimerici
 da schiume, 256-257
 da termoformatura e iniezione, 256

- in vetro *vedi* Vetro e imballaggio in vetro
 metallici *vedi* Barattoli e altri contenitori metallici
 poliaccoppiati per liquidi, 266, 268
 da bobina, 266-267
 preformati, 267-268
- Contenuto
 energetico, 34-35
 umido, 455, 463, 464, 465, 466, 468, 469, 470, 471
- Controlled release packaging, 373
- Controstampa, fenomeno di, 398
- Cook in-ship in, 343-344
- Cook in-strip off, 343-344
- Coperchi "pelabili", 6, 168-169, 292-293
- Copolimero/i, 71, 87-88, 207, 213-214, 217, 218, 220-225, 243-244, 261, 264, 291, 292, 315, 369, 401, 456
 abbreviazioni utilizzate, 225
 a blocchi, 213-214
 acrilonitrile/butadiene/stirene (ABS), 224, 225
 etilenvinilalcol, 88
 EVA, 220, 225, 231, 261, 265, 281, 291, 312, 315, 341, 401
- Cordonatura, 199-200, 266-268
- Corrosione, 151, 152, 153, 160, 169, 170, 172
 galvanica, 172
- Corynebacterium* spp., 354
- CPET *vedi* Polietilentereftalato cristallino
- Creep resistance *vedi* Snervamento, resistenza allo
- Crescita microbica, 18, 243, 348, 350, 352, 355-356, 381, 436-438, 447
 modelli di previsione, 429, 436-438
- Cristallinità, dei polimeri, 14, 37, 84-85, 97, 100, 179, 212, 217, 218, 223, 230, 249, 250
- Cristallizzazione, 62, 133, 137, 146, 219, 235, 243, 253, 255
 temperatura di, 35, 219
- Crosslinking (legami crociati), 85, 210-211, 225, 264, 376
- Curlingatura, 200
- Cushioning properties (proprietà ammortizzanti), 51-53
- D**
- D reduction factors (DRF), 121
- Da consumarsi entro, 423
- Data Matrix, 416
- Decadimento
 della qualità *vedi* Qualità degli alimenti
 sensoriale, 101, 109, 116, 127-128, 327, 356, 389, 397, 423, 426-427, 438-444
 modelli di previsione, 438-444
- Deformazione, 41-46, 214-215
 curve di sforzo/deformazione, 42-46
 elastica, 42, 43, 44, 214-215
 plastica, 42, 43, 214-215
- Densità dei materiali, 74
- Desorbimento/evaporazione, 79, 80
- Diffusione (e proprietà diffusionali), 77-129
 (*vedi anche*: Migrazione; Permeabilità; Permeazione)
 coefficiente di, 79, 81, 82, 88, 95, 97, 101, 102, 113, 114, 115
 fickiana
 ideale, 81
 non ideale, 81, 85
 indifferenziata, 79
 tempo di, 15-16
- Dilatazione termica, 30, 32-33
 coefficienti di, 30, 32-33
- DIN, 128
- Diossido di cloro, 322, 377
- Direttiva
 94/54/CE, 344-345
 94/62/CE, 225, 257
 1999/2/CE, 332
 1999/3/CE, 332
 2000/13/CE, 402
 2002/72/CE, 118, 119, 127
 2004/1/CE, 226
 2004/13/CE, 226
 2004/19/CE, 226
 2005/31/CE, 147
 2007/19/CE, 126
 2007/42/CE, 197, 198
 2008/5/CE, 345
- Dispersione della luce, 56, 58
- Distribution abuse testing, 16
- Distruzione microbica, 327, 331-335
- Decreto legislativo
 109/92, 402
 94/2001, 332
 181/2003, 402
- Decreto ministeriale
 21.03.1973 n. 34, 119, 126, 127, 140, 191, 196, 226
 18.4.1976 n. 76, 151
 27.2.1996 n. 209, 344, 347
 4.5.2006 n. 227, 226
 1.2.2007, 147-148
- Double seaming *vedi* Aggraffatura
- Drawn and ironed, 166
- Drawn and redrawn, 167
- Drop stop, 310

- Durabilità, 2, 421-424, 430, 433, 436, 439, 445-446, 484
 commerciale, 423, 424, 428
 legale, 423
- Durezza, 39, 49, 157, 161, 219, 221, 253
- Duttilità, 43-45, 46, 152
- Dwell time (tempo di contatto), 288
- E**
- EAN (European Article Numbering), 3, 404, 406, 410, 412, 413, 415
- EAS (electronic article surveillance), 382-383
- Easy open, 2, 47, 151 164, 168-169, 283
- Ecocompatibilità, 18
- ECR (Efficient Consumer Response), 405, 406, 408, 410, 412
- Edible coating/film, 244-245
- Elasticità
 limite di, 42, 43, 44
 modulo di, 38, 43, 44, 46, 152, 157, 161
- Elettromagnetiche, proprietà, 53-73
- Emicellulose, 176-177, 179, 183, 194
- EMID (electromagnetic identification), 382, 383
- EN (European Standards) *vedi* Standard, norme EN
- End-load, 201
- Energia superficiale, 27, 28, 29
 modificazione, 29
- Enterobacter* spp., 342, 353, 375
E. aerogenes, 295
- Enterococcus* spp., 354, 375
E. faecalis, 374
- EPC (electronic product code), 383
- EPS (expanded polystyrene) *vedi* Polistirene espanso sinterizzato
- ERH *vedi* Umidità relativa di equilibrio
- ESC (environmental stress cracking) *vedi* Stress cracking
- Escherichia coli*, 353, 354, 374, 375, 381
- Esterificazione, 219, 246
- Estrusione, 160-162, 219, 221, 227-229, 230, 234, 235, 241, 243, 245, 255, 256, 262
 testa di (trafila), 228-231, 237, 256-257, 262
 circolare, 229, 230, 255, 282
 piana, 229, 230, 231, 255, 262
- Etichettatura, 389, 390, 399-404, 406 (*vedi anche* Etichette)
 adesivi, 399-402
 con colla a caldo, 399, 402
 con colla a freddo, 399, 401
 legislazione, 402, 403
 norme metrologiche, 403, 404
 positiva, 116, 128
- Etichette, 390, 392, 393, 395, 397, 399-404, 412-414
 adesive, 392, 395, 399-402
 a opuscolo, 400
 a pressione, 400
 in materiale plastico, 400
 logistiche, 412-414
 manicotti termoretraibili (sleeve), 2, 215, 400, 402
 non adesive, 399-402
 sensibili al calore, 400
- Etilene, 208, 213, 216, 217, 218, 220, 222, 225, 322, 356, 363, 364, 365, 368, 369, 373
- Etilenglicole, 124
- Etilenvinil acetato (EVA), 220, 222, 225, 231, 281, 291, 312, 315, 341
- Etilenvinil alcol (EVOH), 97, 100, 102, 222, 225, 231, 234, 249, 255, 325, 341, 362
- EVA *vedi* Etilenvinil acetato
- EVOH *vedi* Etilenvinil alcol
- Expiration date, 423
- Extrusion coating, 261, 262, 264, 266
- F**
- FCM *vedi* Food contact material
- FDA (Food and Drug Administration), 334, 358
- FEFCO (European Federation of Corrugated Board Manufacturers), 203
- FFS *vedi* Form fill seal
- Fick, leggi di, 81-82, 105, 113, 443
- Film
 biopolimerici, 255
 estensibili, 205, 220
 formatura, 143, 147
 per calandratura, 227-228
 per estrusione, 219, 228, 255
 metallizzati, 264
 plastici, 101, 102
 permeabilità ai vapori organici, 101
- Filtrazione amicrobica, 327
- Fin seal, 282, 283
- Flangiatura, 200
- Flessografia, 390, 391, 392, 397
- Flexible packaging *vedi* Imballaggi flessibili
- Flow pack, 2, 284, 286
- Flusso capillare, 78, 79
- Folding box, 284
- Fondelli, 151, 159, 162, 163, 164, 166, 167-169, 200
- Fondo automontante, 200
- Food contact material (FCM), 116-118, 128, 149, 244

Forehearth, 137, 138
 Form fill seal (FFS), 3, 266, 278, 281, 282, 284-287, 288, 290, 295, 328, 329, 360-361
 orizzontale (HFFS), 284-286, 287
 verticale (VFFS), 286-287
 Forming shoulder, 286
 Fotoiniziatori, 398
 Fourier, legge di, 30
 Four weld bag, 283
 Fragilità, 33, 44, 51-52, 136, 157, 209, 211
 fattore di (G), 52
 Frattura fragile, 34, 44, 138
 Free flowing (prodotti), 4-5, 201, 286, 327
 Freezer burning, 342
 Frizione, coefficiente di (COF), 39-40, 152, 220
 Fusione, 35-37, 73, 133, 134-138, 141, 151, 152, 154, 155, 210, 211, 212, 213, 227, 256, 261, 262, 287, 288, 291, 315, 324
 temperatura di (punto di), 11, 13, 22, 35-37, 72-73, 135, 138, 152, 155, 157, 161, 211, 212, 213, 216, 220, 221, 222, 223, 229, 241, 243, 252, 256, 288, 290, 293, 381
 Fustellatura, 199-200

G
 GAB, equazione, 467
 Gas di imballaggio, 347-359
 anidride carbonica, 17, 18, 40, 77, 95, 134, 151, 196, 244, 252, 253, 321, 343, 344, 345, 346, 348, 349, 353-358, 365, 369, 381, 382, 385, 461, 474-476, 482-483
 argon, 344, 347, 348, 349-350
 azoto, 344, 347, 348, 349, 350
 elio, 344, 347, 348, 350-351
 monossido di carbonio, 358-359
 ossigeno, 344, 347, 348, 351-353, 370
 protossido di azoto, 344, 347, 348, 350
 Gas flushing, 286, 360
 General line, 166
 GIFCO (Gruppo Italiano Fabbricanti Cartone Ondulato), 3
 Global Trade Item Number *vedi* GTIN
 Gloss *vedi* Brillantezza
Gluconobacter suboxydans, 375
 Glutine, 241, 242, 244, 245, 250-251
 Gompertz, equazione di, 438
 Grammatura, 74, 181, 189, 194, 196, 423
 GRAS (generally recognized as safe), 246, 358, 375
 Gravimetrico, metodo, 104, 105
 Gray (Gy), 322
 GS1 (Global Standard 1), 404-415

GTIN (Global Trade Item Number), 406, 408, 409-412
 Guarnizione
 a tenuta (anello), 300, 301, 302, 303, 304, 305
 liner, 291, 311, 312, 313, 314, 316, 317, 318

H

Hasley, equazione di, 467
 Haze *vedi* Opacità
 HDPE (high density polyethylene) *vedi* Polietilene ad alta densità
 Heat sealing, 287, 288
 Henderson, equazione di, 467
 Henry, legge di, 80, 82, 85
 Hetching, 261
 HFFS (horizontal form fill seal) *vedi* Form fill seal orizzontale
 HIPS (high impact polystyrene) *vedi* Polistirene antiurto
 Hot-end, 144
 Hot melt, 220, 261, 291, 312, 399, 401, 402
 Hot stamping *vedi* Stampa a caldo
 Hot tack, 221, 287, 295-296
 HPP (high pressure processing), 319, 330, 333-335
 HPTS (high pressure thermal sterilization), 334
 HS (head space) *vedi* Spazio di testa
 HTST (high temperature, short time), 327, 328
 Hurdle effect, 330

I

Identificazione a radiofrequenza *vedi* RFID
 Idoneità
 alimentare, 116, 117, 126, 127
 funzionale, 116
 sensoriale, 127
 Idrofobicità, 18, 20, 178, 252, 368, 377
 Idrorepellenza, 23, 29, 189
 Iglesias e Chirife, equazione di, 467
 Imballaggi
 biopolimerici, 239-257
 cellulosici, 175-203
 compositi, 259-273
 flessibili, 275, 277-296
 adesione e saldatura, 287-296
 buste e imbustamento (bagging), 281-284
 compositi, 259-271
 incarti e avvolgimenti, 278-281
 produzione, riempimento e chiusura (form fill seal), 284-287 (*vedi anche* Form fill seal)

- in vetro, 133-148
 - metallici, 149-173
 - plastici, 205-237
 - primario, 2
 - quaternario, 2
 - secondario, 2
 - terziario, 2
 - Imbutitura, 159, 163, 164, 166-167, 168, 169
 - Impatti, 50-51
 - Incarti e avvolgimenti, 278-281
 - a doppio fiocco (twist wrapping), 280
 - a pacchetto (parcel wrapping), 279
 - con avvolgimento a piega (bunch fold wrapping), 279-280
 - con film estensibile (stretch wrapping), 280-281
 - Inchiostri, 22, 389, 390, 392, 393, 394, 395, 397-398
 - a base di solventi, 397-398
 - acquosi, 395, 397
 - organici, 392, 394, 395, 397-398
 - a pigmenti, 392
 - controstampa, fenomeno di, 398
 - in pasta, 390
 - UV, 395, 398
 - Indicatori
 - di freschezza, 379, 381-382
 - di gas e di discontinuità, 379, 382
 - TTI (time temperature integrator), 379-381, 383
 - Indice di qualità *vedi* Qualità degli alimenti
 - Indicod, 405, 406, 408, 410, 412
 - Iniezione, stiro e soffiaggio, 234-235
 - In-mold labeling, 397
 - Insacchettamento, 281-283
 - Intelligent packaging, 366, 377-384
 - dispositivi, 378-383
 - principali funzioni, 378
 - Interazione, 12
 - dipolo istantaneo-dipolo, 12
 - fenomeni di, 106, 107
 - Intermediate bulk containers (IBC), 163-164
 - International Universal Recycling Codes, 225-226
 - Invecchiamento accelerato *vedi* Shelf life accelerata
 - Iodofori, 322
 - IOF (indices of failure) *vedi* Qualità degli alimenti, indici
 - Ionomeri, 220, 221, 261, 265, 266, 341
 - IR (infrarossi), 54-56, 59, 60, 61, 68-69, 72, 73, 139, 185, 290, 295, 333
 - ISO (International Organization for Standardization) *vedi* Standard, norme ISO
 - 2-Isopropiltioxantone (ITX), 398
 - ISSN (International Standard Serial Number), 405
 - ITF-14 (interleaved two of five), 410, 415
- K**
- Keg, 163
 - Kit Test, 15-16
 - Kraft *vedi* Carta e cartone
 - Kuhn, equazione di, 467
- L**
- Lacca/Lacche, 153, 159, 164, 169, 170, 197, 211, 222, 227, 261-262, 291, 292, 376
 - Laccatura, 252, 259, 261-262, 270-271, 376
 - Lactobacillus* spp., 354
 - L. cellobiosis*, 295
 - L. sakei*, 375
 - Lacune inter- e intramolecolari, 78, 80
 - Lag time *vedi* Tempo di ritardo
 - Laminati *vedi* Poliaccoppiati
 - Laminazione, 261, 264-265, 269, 271
 - Lap seal, 282, 283
 - Latex, 292
 - Lattina *vedi* Barattoli e altri contenitori metallici
 - LDPE (low density polyethylene) *vedi* Polietilene a bassa densità
 - Leak, 2
 - Legami (e forze di legame), 11-13
 - crociati *vedi* Crosslinking
 - Legge 283/1962, 117, 127
 - Leghe polimeriche (alloys), 87, 213
 - Legno, 7, 31, 32, 33, 35, 74, 107, 117, 118, 175, 177-184, 197-198, 248, 254, 310
 - Leuconostoc* spp., 354
 - Lewicki, equazione di, 467
 - Lid (coperchio), 2, 269, 284, 321
 - pealable (pelabile), 6, 168-169, 292-293
 - Lieviti, 315, 342, 350, 352, 354, 370, 375, 463, 464
 - Lignina, 176-179, 182-184, 194
 - Limiti di migrazione *vedi* Migrazione, limiti di
 - D-Limonene, 102, 114, 129
 - Liner (guarnizione), 291, 311, 312, 313, 314, 316, 317, 318
 - Listeria* spp., 374, 375, 381
 - L. innocua*, 375
 - L. monocytogenes*, 353, 354, 373, 375
 - Litografia, 392-393, 397
 - Logistica, 4, 6, 325, 347, 421, 423
 - London, forza di dispersione di, 12, 13

LSD (last significant difference), 439
LTLT (low temperature, long time), 328
Luce visibile, 5, 16, 54-56, 59-68, 85, 107, 136,
137, 139-140, 149, 213, 330, 333, 366,
424, 426, 429, 430, 448, 480

M

Magnetron, 331
Mantello *vedi* Preformato/i
MAP (modified atmosphere packaging) *vedi* At-
mosfera protettiva, confezionamento in
Marezzatura, 169
Master curves, 272-273
Masterbatch, 226
Matarozze, 234
Materiali a contatto con gli alimenti *vedi* Food
contact material
Materie plastiche, 205-226, 228, 230, 232, 236
(*vedi anche i diversi polimeri*)
 additivi, 226
 bottiglie e flaconi, 234-235
 da estrusione e soffiaggio, 234
 da iniezione e soffiaggio, 234-235
 da soffiaggio e stiro, 235
 codifica, 226
 criteri di classificazione, 207
 espansione, 236-237
 film o pellicole, 226-231
 calandratura, 227
 cast film, 229, 230
 colata da soluzione, 227
 conversione chimica, 227
 estrusione, 228-231
 film a bolla, 229-230
 flat film, 229, 230
 foglie, 227
 lastre, 227
 tubolari, 229
 materie prime, 207
 modificazioni strutturali, 214-215
 orientazione, 214-215
 morfologia, 212-213
 polimerizzazione, 207-208
 riciclate, 127
 struttura e proprietà, 207-215
 tatticità, 208-209
 temperature di fusione, 211-212
 temperature di transizione vetrosa, 211-212
 termoretraibilità, 215
 vaschette e corpi cavi, 231-233
 stampati a iniezione, 231-232
 termoformati, 232-233

Memoria
 della sollecitazione, 215
 della torsione, 279
Metallizzazione in alto vuoto, 35, 262-264
Metalli, 149-173 (*vedi anche i singoli metalli e*
 Barattoli e altri contenitori metallici)
 corrosione, 14, 74, 106, 107, 151, 152, 153,
 159, 160, 161, 169, 170-173
4-Metil-1-pentene, 124
Microonde (MW), 54-56, 72-73, 154, 160, 196,
 290, 330, 331-333, 344, 384, 385-386
Migrazione, 106-129, 271-273
 all'equilibrio, 111-113
 attraverso strutture multistrato, 271-273
 globale, 119-120
 limiti di (OML, SML), 119-120, 121-126, 196,
 222, 398, 421
 meccanismi della, 108-109
 modelli di previsione, 109-115
 negativa, 107
 potenziali migranti, 107-108, 111-114, 128-129
 prodotti di neoformazione, 108
 residui, 108
 sostanze intenzionalmente aggiunte, 107
 prove di, 121-126
 secondo le leggi della diffusione, 113-115
 specifiche, 120, 124
 totale a tempo infinito, 109-111
Mineralizzazione, 17, 240
Mischele polimeriche (blends), 87, 213
Moraxella spp., 353
Muffe, 18, 70, 314, 315, 322, 337, 338, 342, 352,
 354, 367, 370, 374, 375, 463, 464
Multipack, 200, 279, 410
Multistrato *vedi* Poliaccoppiati
MXD6, 222, 223

N

Narrow neck press and blow, 142
Necker/flanger, 166
NIAS (non intentionally added substances), 108
Nitrato di cellulosa, 207, 225, 227, 261
Norme metrologiche, 403, 404
Nylon, 2, 22, 33-34, 37, 63, 71, 88, 212 (*vedi an-
che* Poliammidi)

O

Ogivatura, 162-163
Olio di ricino, 15-16
OML (overall migration limit) *vedi* Migrazione,
 limiti di

- Omopolimeri, 213-214, 224-225
 Opacità (haze), 2, 63-65, 181, 197, 213
 Open top, 166
 OPP (oriented polypropylene) *vedi* Polipropilene orientato
 Organizzazione molecolare, 13-14, 72
 Organosol, 169
 Orientazione, 86-87, 177, 188, 214-215, 218, 223, 230, 235
 Ossidazione
 degli alimenti, 77, 244, 337, 342, 348, 352, 358-359, 369, 370, 427, 443, 445-447, 457, 463, 475-476
 dei materiali, 11, 14, 17, 170-172, 247, 322, 369, 373
 Ossidoriduttivi, fenomeni, 17
 Oswin
 equazione di, 467
 finestre di, 461-463
 Overpackaging, 423
 Oxygen scavenger, 314, 370-373
 Ozono, 260, 322
- P**
- PA *vedi* Poliammidi
 Packaging funzionale, 319, 366-386 (*vedi anche*: Active packaging; Intelligent packaging; Smart packaging)
 Packaging saving (misure di), 166, 201, 423
 PAN *vedi* Poliacrilonitrile
 Parcel wrapping, 279
 Parison *vedi* Preforma
 Passivazione, 152, 158, 159, 164, 172
 PC *vedi* Policarbonato
 PDF417, 416
 PE *vedi* Polietilene
 Pectine, 176, 241, 242, 243, 244, 257
Pediococcus
 P. acidilactici, 375
 P. pentosaceus, 375
 Pelabilità, 6, 168-169, 292
 Pellicole *vedi* Film
Penicillium ssp., 314
 P. islandicum, 374
 Permeabilità, 79, 80, 82, 83, 84-91, 93-105
 ai gas, 84, 86-87, 93-98
 metodo delle pressioni assolute, 94
 metodo isostatico, 94-95
 metodo quasi-isostatico, 96-98
 ai vapori organici, 101-105
 metodo quasi-isostatico, 103-104
 metodo gravimetrico, 104-105
 al vapor d'acqua, 98, 100
 metodo delle tazze (dish method), 99-100
 metodo dinamico, 100-101
 coefficiente di, 82, 83, 88, 90, 91
 Permeazione, 77-105
 PET *vedi* Polietilentereftalato
 PETG *vedi* Polietilentereftalato glicole
 Petrolio, 35, 239
 derivati del, 249, 254, 257
 PHA *vedi* Poli-idrossialcanoati
 PHB *vedi* Poli-idrossibutirrato
 PHBV *vedi* Poli-idrossibutirrato-co-poli-idrossivalerato
 Pilfer proof, 310
 Pillow pack, 283
 PLA *vedi* Polilattato
 Plasticizzanti (plastificanti), 86, 107, 147, 243, 245, 250, 255, 256
 Plastisol, 169, 312, 314, 317
 Plexiglas *vedi* Polimetacrilato
 Poliaccoppiati, 7, 15, 32, 73, 86, 117, 126, 153, 195, 198, 205, 219, 221, 259, 264-273, 278, 279, 325, 327, 328
 Poliacrilonitrile (PAN), 212, 224, 225
 Poliammidi (PA), 2, 17, 18, 22, 33, 34, 37, 62, 63, 67, 71, 73, 85, 86, 88, 97, 100, 182, 205, 206, 231, 232, 234, 208, 211, 212, 216, 221, 223, 225, 247, 249, 250, 251, 255, 263, 265, 271, 283, 325, 341, 362, 377, 456, 461, 462
 Policarbonato (PC), 97, 212, 223, 225
 Poliestere/i, 17, 34, 35, 40, 46, 62, 63, 64, 67, 71, 73, 160, 170, 208, 224, 225, 241, 242, 248, 255, 261, 264, 283, 377, 381
 Polietilene, 16, 17, 22, 31, 35, 79, 83, 85, 86, 208, 211, 212, 216, 217, 220, 221, 225, 233, 236, 270, 311, 312, 315
 a bassa densità (LDPE), 3, 86, 97, 100, 114, 205, 212, 216, 217, 220, 221, 225, 230, 231, 234, 236, 261, 264, 265, 266, 271, 311, 313, 332, 341, 374
 ad alta densità (HDPE), 86, 97, 100, 102, 114, 205, 212, 216, 217, 221, 230, 231, 232, 234, 311
 Polietilentereftalato (PET), 22, 72-73, 97, 100, 111, 126, 129, 160, 205, 216, 219, 225, 231, 232, 233, 234, 235, 247, 253, 256, 263, 265, 273, 299, 304, 312
 amorfo (APET), 73, 219
 cristallino (CPET), 72-73, 219
 glicole (PETG), 219
 Poli-idrossialcanoati (PHA), 241, 247, 248, 250, 252, 254

- Polioidrossibutirrato (PHB), 248, 252, 254, 255
 co-polioidrossivalerato (PHBV), 248, 252, 256
 Polilattato (PLA), 241, 246, 247, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256
 Polimero/i, 17, 18, 27, 29, 30, 69, 205-237 (*vedi anche i singoli polimeri e Biopolimeri*)
 a elevata barriera ai gas, 221-223
 amorfi, 207, 212, 213, 215
 atattici, 208-209
 comportamento al calore, 210-211
 cristallini, 212, 213, 215
 cristalliti, 212
 distribuzione dei pesi molecolari, 209-210
 gommosi, 36, 37, 38, 85, 207, 211
 grado di polimerizzazione, 209-210
 isotattici, 208-209
 mobilità termica delle macromolecole, 211
 monodispersi, 209
 organizzazione strutturale, 213, 214
 copolimeri, 213, 214
 omopolimeri, 213, 214
 polidispersi, 209
 saldanti, 219-220
 sferuliti, 213
 simboli e abbreviazioni, 224, 225
 sindiotattici, 208-209
 termoindurenti, 210-211
 termoplastici, 210-211
 vetrosi, 36, 37, 38, 85, 207, 211
 Polimerizzazione, 207, 208, 209, 214, 216, 217, 219, 220, 224, 246
 grado di, 209
 per addizione, 207
 per condensazione, 208
 Polimetilmetacrilato, 17, 37, 62, 212, 225
 Poliolefine, 20, 208, 213, 217, 221, 270, 271, 290, 295, 312, 315, 320, 341, 373, 377, 456, 462
 Polipropilene (PP), 16, 17, 35, 72, 86, 87, 97, 100, 102, 129, 160, 205, 208, 212, 213, 216, 218, 221, 225, 231, 232, 233, 234, 236, 261, 265, 270, 311, 312, 315
 orientato (OPP), 40, 63, 68, 69, 86, 100, 114, 197, 225, 263, 265
 Polistirene (PS), 17, 31, 35, 86, 87, 100, 205, 208, 209, 212, 216, 218, 225, 232, 233, 234, 236, 237, 247, 256
 antiurto (HIPS), 114, 218, 225, 231
 atattico, 37, 212
 cristallo, 218
 espanso
 sinterizzato (EPS), 196, 218, 225, 236-237
 estruso (XPS), 237
 Politetrafluoroetilene (PTFE), 22, 63, 97, 225
 Poliuretani (PUR), 225, 261, 264
 Polivinilacetato (PVAC), 223, 225, 401
 Polivinilalcol (PVA, PVAL, PVOH), 88, 97, 101, 102, 114, 222, 223, 225, 227, 249, 367, 368, 401, 456
 Polivinilcloruro (PVC), 17, 20, 22, 31, 33, 34, 35, 37, 40, 63, 66, 67, 71, 86, 100, 146, 169, 205, 206, 212, 216, 218-219, 222, 225, 227, 231, 232, 233, 234, 270, 281, 290, 312, 317
 Polymer coated steel, 160, 164
 Potenziali migranti *vedi* Migrazione
 Potere calorifico, 30, 34-35
 Pourbaix, diagramma di, 172-173
 PP *vedi* Polipropilene
 Preforma (parison), 141-143, 232, 234-235, 397
 Preformato/i, 266, 267-268, 281-284, 328
 Prefustellato steso, 201, 201
 Pressocolata, 153, 155-156
 Presso-soffio, 141-142
 Press-twist *vedi* Chiusure per corpi cavi, capsule
 Pressure sensitive cold seal, 292
 Previsione della shelf life, modelli di, 431-436, 436-438, 438-443, 463-471, 472-485
 Propilene, 205, 208, 213, 218, 225
 Proteine (nella produzione di biopolimeri), 70, 241, 242, 244-245, 250, 252, 254
Proteus spp., 353
 Pry-off *vedi* Chiusure per corpi cavi, capsule
 PS *vedi* Polistirene
 PSF (probability of sensory failure) *vedi* Decadimento sensoriale, modelli di previsione
Pseudomonas spp., 248, 342, 351, 352, 353, 375
 P. aeruginosa, 354, 374, 375
 P. fluorescens, 375
 PTFE *vedi* Politetrafluoroetilene
 Pulitura acida, 146
 Pullulano, 241, 248
 Punto di fusione *vedi* Fusione, temperatura di
 PUR *vedi* Poliuretani
 PVA, PVAL *vedi* Polivinilalcol
 PVAC *vedi* Polivinilacetato
 PVC *vedi* Polivinilcloruro
 PVDC *vedi* Cloruro di polivinilidene
 PVOH *vedi* Polivinilalcol
- Q**
 Q10, fattore, 446-450
 QM, quantità massima riferita al peso, 119
 QMA, quantità massima riferita alla superficie, 119

- Qualità degli alimenti, 319-386, 421-452 (*vedi anche Shelf life*)
 attributi, 378-379, 381-382, 426-428, 429, 430, 438-443, 451-452
 decadimento, 77, 421, 422, 424, 426, 427, 430, 431-452, 453, 455, 463, 477, 478
 indici, 423, 426-429, 431-436, 439, 448, 449, 451
 sensoriale, 77, 101, 107, 127-128, 327, 330, 331, 332-333, 338, 342-343, 346, 349, 358, 372-373, 389, 421-422, 439-440 (*vedi anche Analisi sensoriale e Decadimento sensoriale*)
- R**
- R enamel, 169
- Radiazioni elettromagnetiche, 53-56, 61, 322, 331-333 (*vedi anche: IR; Luce visibile; Microonde; UV*)
 interazioni con la materia, 56-73
 ionizzanti, 54-55, 85, 214, 295, 322, 327, 328, 332, 333
 non ionizzanti, 54-56, 330, 331, 333
- Rapporto di forma, 456-457
- Recipienti misura, 403-404
- Regolamento
 CEE 2568/91, 439
 CE 178/2002, 404
 CE 1935/2004, 117-118, 127-128, 147-148, 257, 366-367, 377, 384, 398, 404
 CE 2023/2006, 398
 CE 282/2008, 127
- Resilienza, 44-45, 50, 221, 224
- Resistenza dei materiali
 a gas e vapori, 230, 244, 248, 270-271, 372, 400, 461-463, 472-485
 a oli e grassi, 15-16, 23, 182, 189, 190, 221, 222, 223, 224, 248, 261
 alla corrosione, 14, 151, 153, 160-161, 173
 all'ossidazione, 17, 315
 all'umidità, 23, 182, 190, 232, 245, 255, 399, 400, 401, 462
 chimica, 14-15, 16-17, 134, 135, 190, 213, 222, 224, 321, 327-328, 329
 meccanica, 17, 39-53, 138, 143-146, 147, 161, 163, 169, 176, 180, 182-184, 189, 192, 193, 196, 197, 209, 211, 215, 216, 218, 220, 222-224, 230, 232, 253, 262, 266, 293, 294, 295, 311, 325, 400, 429, 453
 termica, 34, 133, 134, 136, 144, 146, 224, 226, 241, 253, 261, 313, 324, 369, 372, 373, 376
- Retortable pouches/trays/cartons *vedi* Sterilizzabilità degli imballaggi
- Retrogradazione, 243
- RFID (radio frequency identification), 382-383, 404
- Ricottura (annealing), 143, 144
- Riempimento, 284-287, 297-309
 accuratezza, 297-298
 funzione di distribuzione gaussiana, 298
 asettico *vedi* Condizionamento asettico
 con alimenti solidi, 306-309
 per conteggio, 307-308
 per volume, 308-309
 ponderale, 309
 con alimenti liquidi e prodotti alimentari umidi, 300-306
 a livello predeterminato, 300-305
 a volume predeterminato, 305-306
 di imballaggi flessibili, 284-287
 di preformati flessibili, 281-284
 in pressione, 304-305
 per gravità, 301-304
 in pressione, 303-304
 sottovuoto, 302-303
 sottovuoto, 304
- Riempitrici e sistemi di riempimento
 impianti rotativi, 298-299
 per conteggio a disco forato, 307-308
 per gravità, 301-304
 per misurazione della durata di scorrimento, 306
 per misurazione di livello, 305
 produzione oraria, 297
 scelta dell'impianto, 300
 volumetriche per liquidi e umidi, 305-306
 a coppa, 306
 a diaframma, 306
 a pistone, 305
 a tempo, 306
 volumetriche per solidi, 308-309
 a coclea, 308
 a vibrazione temporizzata, 309
 con coppa, 308-309
- Ricristallizzazione *vedi* Retrogradazione
- Riflessione, 56-57, 59-60, 65, 137, 139, 322, 331, 332, 333
- Rifrazione, 56, 57-58, 59-60, 61-62
 indice di, 58, 61-62, 137
- Rigidità, 38, 44, 176, 184, 194, 197, 219, 221, 230, 236, 245, 253, 283
- Risanamento di alimenti confezionati, 322-335
 tecniche non convenzionali, 330-335
 alte pressioni, 319, 330, 333-335

- campi elettrici pulsati, 327, 330, 331
 - campi magnetici oscillanti, 330
 - luce pulsata, 330
 - microonde, 330, 331-332, 344, 384-386
 - radiazioni ionizzanti, 332
 - radiofrequenze, 330, 331-332
 - riscaldamento ohmico, 327, 331
 - ultrasuoni, 330
 - UV, 322, 327, 330-332, 377, 381
 - trattamenti termici, 322-330
 - condizionamento asettico, 323, 327-330
 - pastorizzazione e sterilizzazione, 323, 324-327
 - riempimento a caldo, 323, 324
 - Ritardo, tempo di *vedi* Tempo di ritardo
 - Rivestimento *vedi* Coating
 - Robinson, test di, 128
 - Roll-on, 310-311, 313
 - Rotocalcografia, 393-394, 397, 398
 - Rottura dei materiali, 17, 34, 36, 40-51, 138, 144, 294, 304, 400
 - allungamento alla, 43-46, 184, 216, 220, 222, 252
 - limite di, 43, 44, 46, 152, 157
 - modulo di, 43, 44, 157, 161, 183
 - resistenza alla, 183, 220, 222, 230
- S**
- Sacchetti preformati, 281-284
 - busta
 - a cuscino, 282-283
 - a due saldature (two weld bag), 282
 - a quattro saldature (four weld bag), 283
 - a tre saldature (three weld bag), 283, 287
 - con soffiello, 282-283, 287
 - piatta, 282
 - saldatura a lembi sovrapposti (lap seal), 283
 - saldatura a pinna (fin seal), 283
 - Saldanti
 - a freddo, 285, 292
 - a solvente, 292
 - Saldatura/e, 282, 283, 284, 285, 287, 289-296
 - a conduzione, 288-290
 - con barre saldanti, 288-289
 - con filo caldo, 289-290
 - a frizione, 290
 - a induzione, 290-291
 - a irraggiamento, 290
 - intervallo di, 33, 34
 - pelabile, 293
 - resistenza delle, 48
 - sistemi di apertura, 293
 - valutazione dell'efficienza, 293-296
 - metodi non distruttivi, 295
 - tenuta a caldo (hot tack), 295-296
 - test di penetrazione, 295
 - test di scoppio e prove analoghe, 294-295
 - test di trazione, 294
 - Salmonella* spp., 342, 353, 374, 375, 381
 - S. typhimurium*, 375
 - Sanitizzazione di materiali e contenitori, 70, 161, 320-322
 - sistemi di decontaminazione
 - chimici, 321-322
 - fisici, 322
 - termici, 321
 - Saran, 2, 102, 222
 - Scadenza, data di, 381, 421, 423
 - Scalping, 101, 106
 - Scatole metalliche *vedi* Barattoli e altri contenitori metallici
 - Scoppio, resistenza allo, 48, 294-295
 - Scorrimento, resistenza allo, 39-40
 - Screw cap, 310, 312-313
 - Self opening sachet (SOS), 198
 - Sferuliti, 210, 212-213, 215, 217
 - Sforzo, 39-40, 41-47, 138, 144, 293
 - amplificatori di, 46-47, 293
 - curve di sforzo/deformazione, 42-46
 - di cedimento, 138
 - tensile, 252
 - Shelf life, 2, 421-430, 431-452, 453-485
 - accelerata, test di (ASLT), 428, 429, 431, 444, 446, 448-450, 485
 - a temperature variabili, 450-451
 - attesa, 422, 423
 - definizioni, 421-424
 - extension, 423, 427
 - fattori che influenzano la, 424-426
 - variabili dell'alimento, 424
 - variabili dell'ambiente, 424-425
 - variabili e ruolo del packaging, 426, 429-430
 - ideale, 422, 423
 - modellazione, 427-428
 - modelli di previsione, 431-443, 463-485
 - basati sugli scambi di gas, 472-485
 - basati sugli scambi di umidità, 463-471
 - basati sulle leggi della cinetica chimica, 431-436
 - del decadimento sensoriale, 438-443
 - della crescita microbica, 436-438
 - packaging-dipendente, 453-485
 - atmosfera protettive, 481-484
 - finestre di Oswin, 461-463

- geometria del packaging, 456-457
 influenza degli scambi di gas e vapor d'acqua, 454-456, 472-485
 scambi di umidità, 463-471
 sostituzioni di materiali, 484-485
 spazio di testa, 457-461
 plots, 448
 primaria, 422
 prodotto-dipendente, 429, 431-452
 rappresentazione grafica, 426
 secondaria, 422
 simulazione, 428
 velocità di reazione e temperatura, 444-448
 Shock termico, 34
 Silent seller, 5, 319
 Silicati, 134, 136, 140, 141, 147, 182
 Silice, 134-135, 136, 139, 140, 147
 gel di, 367, 369, 377
 Siliconi, 117, 189, 225, 261, 315, 400
 Simulanti degli alimenti, 119-123, 125-126, 128, 140, 257
 Sleeve *vedi* Etichette, manicotti termoretraibili
 Smagranti, 147
 Smaltatura, 146, 147
 Smart packaging, 366, 383-386
 autoriscaldanti e autorefrigeranti, 384-385
 packaging per microonde, 385-386
 SML (specific migration limit) *vedi* Migrazione, limiti di
 Snap-fit, 310, 311, 313
 Snervamento, 42-44, 48
 allungamento allo, 43, 44
 limite di, 43, 44
 modulo di, 43, 44
 resistenza allo (creep resistance), 48
 Soffiaggio, 219, 232, 234-235, 256, 299-300, 321
 Soffio-soffio, 141, 142-143
 Sollecitazioni dinamiche, 49, 50
 Solubilità degli aeriformi, 79, 84, 88-89, 94, 101-102, 109, 136, 250-251, 347, 349-350, 353, 356, 357, 362-363
 coefficiente di, 79, 80, 82, 88, 100, 102, 104-105, 249, 356
 Solvent casting *vedi* Colata da soluzione
 Solventi simulanti *vedi* Simulanti degli alimenti
 Sostanze volatili derivanti dalla degradazione di alimenti, 369-370
 Sottovuoto, confezionamento, 286, 294, 310, 311, 313, 316-318, 336-344, 361-362, 477
 applicazioni comuni, 341-344
 principi ed effetti, 336-338
 scelta del materiale, 341
 sistemi di confezionamento, 338-341
 a campana, 338-340
 a estrazione d'aria o a ugello, 338, 339
 a pelle sottovuoto (VSP), 340-341
 soft vacuum, 343
 stagionatura nel sacco, 343
 Spazio di testa (unfilled volume), 267, 287, 314, 316, 326-327, 338, 355, 356, 362-363, 365, 367, 374, 376, 381, 457-461, 466, 472, 473, 480-481
 Spettri di assorbimento/trasmissione, 66-69
 SSCC (Serial Shipping Container Code), 412-414
 Stampa, 389-398 (*vedi anche* Inchiostri)
 a caldo, 396-397
 con trasferimento a caldo, 396-397
 diretta e indiretta, 389, 397
 flessografia, 390, 391, 392, 397
 litografia, 392-393, 397
 offset, 390, 391, 393, 394, 398
 per contatto, 390-394
 incavografica, 389, 393-394, 397
 planografica, 389, 392-393
 rilievografica, 389, 390-392
 rotocalcografia, 393-394, 397, 398
 senza contatto, 395
 a getto di inchiostro, 395
 laser, 395
 serigrafia, 395, 396, 397
 tipografia, 390
 Stampaggio a iniezione, 196, 218, 224, 231-232, 234-235, 255, 256, 315-316, 321
 Standard (*vedi anche* ASTM, metodiche standard)
 norme BS, 189
 norme EN
 EN 13432, 17, 253
 EN 14046, 17
 norme ISO, 189
 ISO 14855, 17
 ISO/DIS 1043-1, 224
 norme UNI
 UNI 10192, 128
 UNI 10534, 271
Staphylococcus aureus, 354, 374, 375
 Sterilizzabilità degli imballaggi, 163, 268, 324-325
 Stirene, 114, 205, 208, 218, 224, 225
 Stiro, 47, 162, 164, 166, 169, 215, 235, 256, 281
 Strain *vedi* Sforzo
 Strappo, resistenza allo, 47
Streptococcus spp., 354, 375
S. thermophilus, 354
 Stress cracking, 14-15, 16-17, 77, 217, 218, 221
 Stretch wrapping, 280-281, 286

Strutture

- amorfe, 13-14, 35-38, 139, 190, 212, 218-219, 221
- composite, 7, 87, 200, 211, 230-231, 234, 259-273, 277, 282, 372, 461, 480 (*vedi anche* Poliaccoppiati)
 - in parallelo, 269
 - in serie, 269-270
 - migrazione, 271-273
 - permeabilità, 269-271
 - produzione, 259-268
- cristalline, 14, 35-38, 160, 179, 210, 241, 243
- Sughero, 31, 32, 117, 118, 310-311, 312, 314-315
- Superficie, proprietà di, 21-30, 190, 261, 400
 - adesività, 22-23, 27, 209, 220, 280, 292
 - bagnabilità, 22-23, 25-27, 262, 320, 327
 - metodi di misura delle, 24-28
 - angolo di contatto, 24-29, 320
 - metodo della goccia sessile, 26-28
 - tensione interfacciale, 23-27, 28
 - tensione superficiale, 3, 20, 21-25, 26-29, 299
- Surlyn, 2, 221

T

- Tamper evident/proof, 310-313, 317, 318
- Tappi *vedi* Chiusure per corpi cavi, a frizione
- Tatticità, 208-209
- Temperatura/e
 - intervalli utili di, 30, 33-34
 - di transizione, 30, 32, 35-38 (*vedi anche*: Cristallizzazione, temperatura di; Fusione, temperatura di; Transizione vetrosa, temperatura di)
- Tempo di ritardo (lag time), 81, 82, 95, 96, 97, 104, 325, 438, 451
- Tenacità, 44, 46, 149, 180, 211, 213, 221, 288-289, 292
- Tensione
 - di vapore, 88, 89, 91-93, 104, 105, 326, 336-337, 463-466, 471
 - interfacciale *vedi* Superficie, proprietà di superficiale *vedi* Superficie, proprietà di
- Tenuta
 - a caldo *vedi* Hot tack
 - della piega, 197, 279
 - delle capsule per sottovuoto, 316-318
- Termoformatura, 73, 218, 219, 231, 232-233, 237, 256-257, 284, 286, 321, 328, 341, 360-361
- Termoretraibilità, 215, 341
- Termoretrazione, 48, 344, 399
- Terrecotte, 146-148

Test sensoriali *vedi* Analisi sensoriale

- Tetrafluoroetilene, 71, 124
- Tetraidrofurano, 124
- TFS (tin free steel) *vedi* Acciaio/i, tin free steel
- Thermoform fill seal (TFFS) *vedi* Termoformatura
- Three weld bag, 283
- Toluene, 16
- Trafila *vedi* Estrusione, testa di
- Transizione vetrosa, 36-38, 85, 207, 211
 - temperatura di, 33, 35, 36-38, 85, 89, 207, 211, 212, 215, 216, 222, 235, 243, 252, 253, 255
- Trasmissione
 - di calore, 30, 287
 - di gas e vapori, 78-93, 98, 99, 101-102, 106, 190, 196, 216, 220, 222, 336, 382, 453, 455, 456, 457, 461, 472, 476, 478-485
 - velocità di, 81, 85, 89, 90-93, 99, 101, 251, 271, 472-475, 476, 478-485
 - di luce, 56, 59-60, 66-69, 139-140, 331, 333, 439
- Trasparenza, 13, 29, 55-56, 62-63, 68, 137, 139, 224, 230, 235, 255, 281, 332, 341, 426, 429, 430, 431, 453
- Trattamento
 - a fiamma, 23, 29, 260
 - al plasma, 23, 29, 250, 260
 - chimico (priming), 261
 - con elettroni accelerati, 260
 - corona, 260
- Trazione, resistenza alla, 41-46, 180, 294-295
- TTI (time temperature integrator) *vedi* Indicatori
- Twist-off *vedi* Chiusure per corpi cavi, capsule
- Two weld bag, 282
- Twist wrapping, 280

U

- UC *vedi* Unità consumatore
- UCC (Universal Code Council), 404, 409, 410, 412, 413
- UFV (unfilled volume) *vedi* Spazio di testa
- UI *vedi* Unità imballo
- UL *vedi* Unità logistica
- Umidità relativa, 88, 89, 91, 99, 100, 101
 - di equilibrio (URE, ERH), 464, 465
- UNI (Ente nazionale italiano di unificazione) *vedi* Standard, norme UNI
- Unità
 - consumatore (UC), 405, 406
 - a peso fisso, 406, 408, 409
 - a peso variabile, 408

- imballo (UI), 405, 410, 412, 415
 a peso variabile, 412
 omogenea a quantità fissa, 410
 logistica (UL), 405, 412, 413
 UPC (Universal Product Code), 404, 409, 415
 URE *vedi* Umidità relativa di equilibrio
 UV (ultravioletti), 18, 29, 54-56, 59, 60, 61-68,
 139-140, 170, 211, 218, 264, 315, 321,
 322, 327, 328, 330, 332-333, 372, 377,
 381, 398, 400
- V**
- van der Waals, forze di, 12, 13
 Vanillina, 114
 Vertical form fill seal (VFFS) *vedi* Form fill seal
 verticale
 Vetri al piombo, 124
 Vetrificazione, processo di, 137
 Vetro e imballaggio in vetro, 22, 30, 32, 34, 35,
 46, 47, 58, 66, 68, 72, 133-148
 categorie autorizzate per alimenti, 141
 frattura fragile, 34, 138
 pirex, 22
 produzione, 133-138, 141-146
 proprietà
 chimiche, 133-137, 140-141
 meccaniche, 138
 ottiche, 139
 termiche, 138-139
 tempra
 chimica, 145-146
 termica, 144-145
 trattamenti di superficie, 144
 VFFS *vedi* Form fill seal verticale
- Vibrazioni, 49-50
Vibrio spp., 353, 374
 Vinil acetato *vedi* Acetato di vinile
 Vita di scaffale, 421, 429 (*vedi anche* Shelf life)
 VOC (volatile organic compounds) *vedi* Composti
 organici volatili
 VSP, vacuum skin packaging, 340-341
 Vuoto compensato, 286, 360, 361-362
- W**
- Warburg, respirometro di, 18
 Weibull, modelli di, 441, 442, 443
 Worst case, 109
 Wrap around, 201
 WVP (water vapour pressure), 91-93, 463-471
 WVTR (water vapour transmission rate), 91-93,
 99-101, 197, 216, 220, 222, 251-252, 263,
 270, 466
- X**
- XPS (polistirene espanso estruso), 237
- Y**
- Yersinia enterocolitica*, 353, 375
 Young
 legge di, 26, 28
 modulo di, 44
- Z**
- Zeina, 245
 Zisman, grafico di, 28