

I laminati di alluminio destinati alla produzione di vaschette e foglio in alluminio

Ciro Sinagra

(Laminazione Sottile Group)

La bauxite e l'allumina

L'alluminio, come elemento chimico, non si trova libero in natura.

Viceversa il suo ossido, l'allumina Al_2O_3 è il secondo componente della crosta terrestre come dimostrò il chimico e geologo americano **Frank Wigglesworth Clarke** (*"il padre della geochimica" per aver determinato la composizione della crosta terrestre*) *ch, dopo aver analizzato 1672 tipi di rocce ne ottenne le seguenti percentuali in peso:*

Ossido	Nome Comune	Percentuale
SiO_2	silice	59,71
Al_2O_3	ossido di alluminio	15,41
CaO	ossido di calcio	4,90
MgO	ossido di magnesio	4,36
Na_2O	ossido di sodio	3,55
FeO	ossido di ferro	3,52
K_2O	ossido di potassio	2,80
Fe_2O_3	ossido ferrico	2,63
H_2O	acqua	1,52
TiO_2	biossido di titanio	0,60
P_2O_5	anidride fosforica	0,22
Totale		99,22

La **bauxite** rappresenta il più importante minerale alluminifero (il nome deriva dalla località **Le Baux** in Provenza dove nel 1821 vennero scoperti grossi giacimenti).



Fig. 1 – La bauxite è una roccia sedimentaria che costituisce la principale fonte per la produzione dell'alluminio

Le analisi di vari tipi di Bauxite forniscono la seguente composizione ponderale media:

➤ Allumina (Al_2O_3)	48÷66%
➤ Ossido di ferro (Fe_2O_3)	1÷28%
➤ Silice (SiO_2)	1÷27%
➤ Ossido di Titanio (TiO)	1÷9%
➤ Acqua di cristallizzazione	10÷30%

La bauxite di qualità adatta per l'industria dell'alluminio dovrebbe tuttavia contenere dal 55 al 65% di allumina.

La produzione dell'alluminio dalla bauxite

La prima operazione che bisogna fare è isolare l'allumina da tutti gli altri ossidi contenuti nel minerale.

Tale operazione è conosciuta come processo Bayer (dal nome dell'austriaco *Karl Joseph BAYER* che brevettò, nel 1892, la tecnica per trasformare la bauxite in allumina basata sull'impiego della soda caustica).

La bauxite grezza viene frantumata finemente e fatta passare per un forno a coclea rotativo dove perde l'umidità di cava, parte dell'acqua di combinazione e tracce di materie organiche (humiche). Tale polvere viene mescolata ad una soluzione di idrossido di sodio (NaOH); tale "impasto" viene inviato in autoclavi riscaldati da serpentine di vapore a 180°C ad una pressione di 12÷15 Atmosfere. L'allumina reagisce con l'idrossido di sodio per formare l'alluminato di sodio (restano insolubili le impurità costituite dagli ossidi di ferro, silicio e titanio).

Con un successivo processo di filtrazione si separa la soluzione limpida di alluminato sodico dai residui (comunemente detti "*fanghi rossi*"). Dopo 90÷110 ore di riposo della soluzione ed in presenza di idrato di alluminio (solido) che funge da *catalizzatore* si ha "*l'idrolisi spontanea*" cioè la decomposizione dell'alluminato di sodio in ossido di alluminio secondo la reazione di seguito indicata:



L'idrato di alluminio viene calcinato a $1200\div1400^\circ\text{C}$ per ottenere l'allumina anidra.

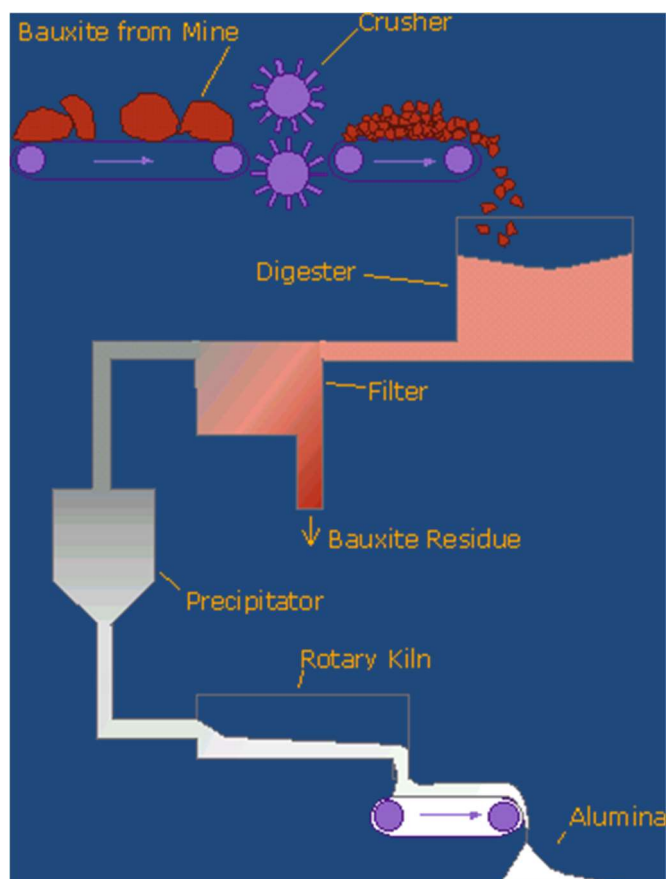


Fig. 2 – Schema del processo Bayer per la produzione di allumina dalla bauxite



Nome IUPAC	
triossido di di alluminio	
Nomi alternativi	
allumina	
Caratteristiche generali	
Formula bruta o molecolare	Al_2O_3
Massa molecolare (u)	101,94 g/mol
Aspetto	solido bianco
Numero CAS	[1344-28-1]
Proprietà chimico-fisiche	
Densità (g/cm ³ , in c.s.)	3,94 (20 °C)
Solubilità in acqua	~ 0,001 g/l (20 °C)
Temperatura di fusione	2.050 °C (2.323 K)
Temperatura di ebollizione	2.980 °C (3.253 K)

Figura 3 – Allumina (Al_2O_3) come si presenta dopo il processo Bayer. Sono riportate a lato le principali caratteristiche fisico-chimiche dell'allumina

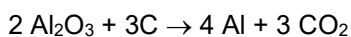
L'elettrolisi dell'allumina

La riduzione dell'allumina pura in Alluminio metallico avviene mediante elettrolisi di un bagno fuso di **criolite** (Fluoalluminato di sodio – NaAlF_2) nel quale viene progressivamente disciolta l'allumina.

La temperatura di fusione della criolite è di circa 1000°C . Considerato che l'allumina passa in soluzione nel bagno, l'elettrolisi può aver luogo a temperature considerevolmente inferiori a quelle di fusione dell'allumina (2050°C).

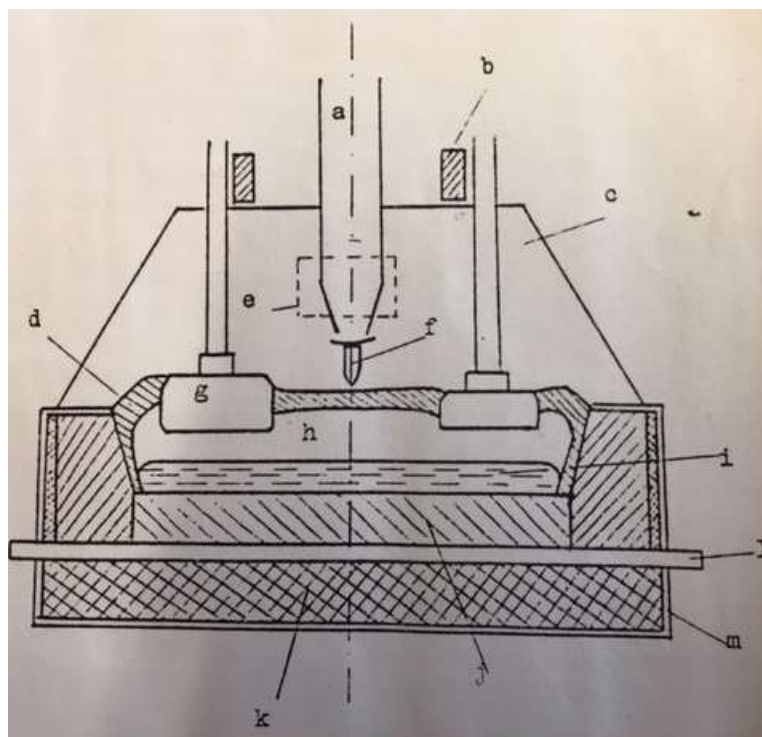
La cella elettrolitica, schematizzata in figura 4, consiste in una conchiglia rettangolare di acciaio rivestita di refrattario e lateralmente di carbone. Blocchi di carbone sul fondo costituiscono il catodo mentre gli anodi (sempre in carbone) sono sospesi sopra la cella e immersi nel bagno fuso.

Per effetto del passaggio di corrente, al polo negativo si forma Alluminio che si deposita allo stato liquido sul fondo della cella. La reazione chimica di base è la seguente:



Questa reazione è endotermica e richiede un'energia minima di 6000 KWh/t. Oltre all'energia elettrica il processo di elettrolisi richiede il consumo di 1,89 Kg di allumina e di 0,33 Kg di carbone per ogni Kg di alluminio metallico prodotto.

Il consumo energetico per ottenere alluminio è di $\sim 16 \text{ KWh/Kg}$.



- a- tramoggia dell'allumina
- b- trave anodica
- c- cappa di raccolta dei gas
- d- crosta di criolite ed allumina solide
- e- zona per l'uscita dei gas
- f- rompitore di crosta
- g- anodo in carbone
- h- allumina e criolite fusa (elettrolita)
- i- alluminio fuso
- j- caodo di carbone
- k- coibente
- l- barra catodica
- m- conchiglia di acciaio

Figura 4 – Schema di una cella elettrolitica. Il **processo di Hall-Héroult** è l'unico processo industriale utilizzato per la produzione dell'alluminio primario (cioè non derivante da riciclaggio).



Fig. 5 - Foto da Norsk Hydro Aluminium - Suundal Smelter in Norvegia: produzione di alluminio primario per elettrolisi dell'allumina

L'alluminio tecnico

L'alluminio purissimo 99.99% rappresenta solo lo 0.1% della produzione mondiale: esso viene prodotto con particolari processi di filtrazione e decantazione ed è usato solo per applicazioni speciali.

L'alluminio di purezza commerciale (99.0÷99.8%) costituisce la base per i normali utilizzi.

L'alluminio prelevato dalle celle elettrolitiche o viene travasato in lingottiere in ghisa per solidificare in pani di "prima spillatura" o trasportato con opportuni siloveicoli in forni dove viene degasato o dove il bagno liquido riposa per alcune ore: le scorie a seconda della loro densità decantano o rimontano alla superficie e vengono meccanicamente allontanate. In questi casi si parla di pani o formati di prima fusione (***alluminio primario***).

L'industria dell'alluminio secondario

Il recupero di alluminio da rottami e sfridi di lavorazione assume una grande importanza (si parla di ***alluminio secondario*** o di seconda fusione).

I vantaggi del recupero mediante rifusione sono molteplici ma in primo luogo c'è senz'altro quello che, a parità di capacità produttiva, gli investimenti relativi ad un impianto di alluminio secondario sono solo una frazione di quelli necessari per un impianto primario e che il consumo energetico è di ~0.4 KWh/Kg (cioè circa 40 volte in meno dell'energia necessaria per la produzione dell'alluminio primario).

Imballaggi e rifiuti d'imballaggio

L'Unione europea tenta di armonizzare i provvedimenti nazionali relativi alla gestione degli imballaggi e dei rifiuti di imballaggio per garantire un elevato livello di tutela dell'ambiente nonché il funzionamento del mercato interno.

ATTO

Direttiva 94/62/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 20 dicembre 1994, sugli imballaggi e i rifiuti di imballaggio

L'Alluminio viene prodotto garantendo che la somma dei metalli pesanti in esso contenuti (Piombo, Cadmio, Mercurio e Cromo esavalente) sia inferiore a 100 p.p.m. - parti per milioni. Questo a protezione dell'ambiente e a garanzia dei consumatori.

Grazie alle sue caratteristiche l'alluminio è il partner ideale per la produzione di imballaggi, perché è leggero, malleabile, resistente agli urti e alla corrosione ed è in grado di garantire un effetto barriera che protegge dalla luce, dall'aria, dall'umidità e dai batteri.

Ed è principalmente riciclabile al 100% e all'infinito.

La prevenzione

La prevenzione, finalizzata alla minimizzazione e riduzione degli impatti ambientali dei processi e dei prodotti, assume una rilevanza particolare nel sistema industriale degli imballaggi in alluminio, con caratteristiche proprie anche di tutti gli altri settori e ambiti di applicazione.

Una delle principali caratteristiche del materiale è infatti la sua infinita riciclabilità e l'enorme risparmio energetico che ne deriva.

Sulla base di queste considerazioni possiamo affermare che la prevenzione è intrinseca nel materiale stesso, diventa cioè essa stessa componente e caratteristica fondamentale dell'alluminio.

Il ciclo di vita dell'alluminio è un ciclo chiuso, senza fine e, grazie ad una crescita costante negli anni delle quantità riciclate nel nostro Paese la disponibilità di nuova materia prima da rottame sostituisce sempre di più quella dal minerale.

Analizzando le diverse azioni di prevenzione proposte per ottenere risultati significativi rispetto alla riduzione alla fonte della produzione dei rifiuti, possiamo notare come l'alluminio sia particolarmente allineato a tali consigli. Ad esempio, per quanto riguarda l'ottimizzazione peso/volume, è lampante la coerenza del materiale, leggero per definizione e, con esempi di miglioramento continui per quanto riguarda il design e i processi di riempimento. Un modello di riferimento in questo senso è la lattina che, allo scopo di rendere adattabili riduzioni continue dello spessore e quindi del peso, ha subito delle modifiche nel design per trovare il giusto equilibrio e conservare a parità di volume, la stessa funzionalità di sempre.

Più in generale se consideriamo le principali azioni indicate per diminuire la produzione dei rifiuti e, in particolare, con interventi sull'imballaggio possiamo notare come tutte siano già state adottate dall'industria del packaging in alluminio.

- La facilità di compattazione dopo l'uso è una caratteristica comune a tutte le tipologie di contenitori in alluminio ad eccezione delle bombolette spray per ovvi motivi funzionali e di prestazione.
- L'uso di ricariche, nel caso dell'alluminio, sarebbe un intervento contrario ai principi della prevenzione visti i settori di impiego del packaging che non sono coerenti con tale impostazione legata principalmente al settore dei cosmetici per la casa.
- La riduzione dei componenti è evidente, così come la facilità di disassemblaggio degli stessi: un esempio è dato dal tubetto il cui tappo è per definizione staccato dal corpo del packaging; per quanto riguarda le bombolette la presenza del dispenser è ovviamente funzionale all'utilizzo, senza non esisterebbe, ma le tecnologie presenti sugli impianti di trattamento dei rifiuti riescono a separare agevolmente i materiali facilitandone il riciclo.
- La standardizzazione dei formati nel mondo degli imballaggi in alluminio è la norma basti pensare ancora una volta alla lattina, mutata nel tempo quasi in modo impercettibile al solo scopo di favorire l'ottimizzazione del rapporto peso/volume. La standardizzazione è inoltre favorita o necessaria grazie alle tecniche di produzione immutate nel tempo e dedicate a specifici formati.
- Per gli imballaggi in alluminio non è possibile poi parlare di riduzione degli scarti di lavorazione visto che questi corrispondono e ritornano ad essere materia prima nei processi in modo automatico.
- Per quanto concerne gli interventi sui materiali è evidente la componente di alluminio, nel packaging fatto con questo materiale, prossima al 100%; così come l'utilizzo di percentuali di materiale riciclato che cresce nel tempo e non per innovazione tecnologica ma solo per disponibilità di rottame ancora oggi non in grado di coprire il fabbisogno totale.
- L'azione di utilizzo di materiali compatibili al fine del riciclo, così come quella dell'utilizzo di monomateriale al fine di facilitare la raccolta differenziata, sono intrinseche nel packaging in alluminio

per quanto affermato sopra a proposito della caratteristica di infinita riciclabilità del materiale. Anche per quanto riguarda le azioni sul fronte della comunicazione si tratta di interventi ormai acquisiti dalle imprese del settore: tutti gli imballaggi riportano la marcatura per la identificazione del materiale e molto spesso indicazioni supplementari a beneficio del consumatore.

- Infine vale la pena di ricordare che anche grazie alle più moderne tecniche di stampa il packaging in alluminio consente di utilizzare, con anche modalità innovative, l'intera superficie e, ovviamente, questo elimina l'esigenza di un packaging supplementare a questo scopo. Possiamo inoltre affermare che l'over-packaging nel settore degli imballi in alluminio non avrebbe alcun senso considerate le interessanti caratteristiche del materiale: brillante e gradevole al tatto.

Le iniziative nell'area della prevenzione, previste per i prossimi anni da CiAl, avranno come principale obiettivo quello di accrescere la consapevolezza delle imprese Consorziate rispetto alla natura intrinseca ecocompatibile del materiale e delle diverse tipologie di packaging in alluminio.

Viste le specificità del materiale e del packaging in particolare si dovrà prevedere un lavoro di posizionamento, già avviato negli ultimi anni, rispetto alle aree della compatibilità ambientale, tecnico-funzionale ed economica. Più che un lavoro di sensibilizzazione rispetto ai principi di riduzione alla fonte della produzione dei rifiuti occorrerà affermare la completa coerenza del materiale ad una già intrinseca essenza di prevenzione.



Fig. 6 – Recupero vaschette in alluminio, derivanti dalla raccolta differenziata, inviate a fusione per ottenere nuovi laminati.

La classificazione delle leghe di Alluminio per lavorazione plastica

Le leghe sono classificate in serie.

Il primo numero è indicativo del tipo di lega e dell'elemento di alligazione caratteristico per quella serie.

Tabella I – Classificazione leghe di alluminio

Serie	Principali alliganti	Applicazione
1XXX	99,00 % min. di alluminio	Foglio sottile per imballaggi, pentolame, minuterie, rivestimenti
2XXX	Rame (Cu)	Componenti aeronautici, barre e fili per rivetti
3XXX	Manganese (Mn)	Lattine, edilizia
4XXX	Silicio (Si)	Scambiatori di calore
5XXX	Magnesio (Mg)	Lattine, automotive, edilizia
6XXX	Magnesio (Mg) e Silicio (Si)	Automotive, serramenti
7XXX	Zinco (Zn)	Aeronautica, scambiatori di calore
8XXX	Altri (Li, Fe+Si > 1%, ecc)	Foglio sottile per imballaggi (Fe)

La norma tecnica UNI EN 602

E' la norma tecnica per "Alluminio e leghe di alluminio" che specifica ***la composizione chimica dei semilavorati utilizzati nella fabbricazione di oggetti destinati al contatto con gli alimenti.***

Tale normativa tecnica è stata anche presa come riferimento legislativo nella formulazione del D.M. 76 del 10.04.2007 (Emesso dal 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) pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale N. 141 del 20 Giugno 2007

I limiti di composizione chimica sono riportati in tre tabelle: la prima riguarda gli oggetti in alluminio, la seconda indica la composizione dei materiali e degli oggetti di leghe di alluminio ottenuti mediante trasformazione plastica, la terza la composizione dei materiali e degli oggetti di leghe di alluminio ottenuti per fusione. Si riportano le prime due che riguardano i packaging ottenuti in alluminio e in leghe di alluminio.

Allegato I al DM 76 del 18.04.2007
(Articolo 3, comma 1)

Requisiti di purezza dell'alluminio.

Metallo	Tenore massimo % (espresso come massa)

Ferro + Silicio	1,0

Rame	0,10 (se Cr e/o Mn > 0 = 0,05)

	0,20 (se Cr < e/o Mn < 0,05)

Altri metalli (ad es. Cr, Mg, Mn, Ni, Zn)	0,1 (ciascuno)

Allegato II al DM 76 del 18.04.2007
(Articolo 4, comma 1)

**Caratteristiche di composizione dei materiali e degli oggetti di
leghe di alluminio ottenuti mediante trasformazione plastica.**

Metallo	Tenore massimo espresso come massa (%)
Cromo	0,35
Ferro	2,0
Magnesio*	11,0
Manganese	4,0
Nichel	3,0
Rame	0,6
Silicio	13,5
Titanio	0,3
Zinco	0,25
Zirconio	0,30
Altri metalli**	0,15

* Le leghe contenenti più del 5% di magnesio non devono essere utilizzate per la produzione di parti resistenti a pressione per applicazioni nella cottura a pressione.

** Per alcuni metalli (ad esempio l'argento) il contenuto massimo è pari a 0,05 %.

PRODUZIONE DI NASTRI DI ALLUMINIO E LEGHE DA LAMINAZIONE

La produzione di nastri di Alluminio per la laminazione possono avere origine da due possibili fonti:

Placche da colata semicontinua con successiva Laminazione a Caldo e realizzazione del Nastro avvolto (Coil)

Nastri avvolti (Coil) ottenuti direttamente da Colata Continua.

Nei seguenti paragrafi è descritto a grandi linee il ciclo di produzione che utilizza come materia prima di partenza Placche da Laminazione

CICLO DI PRODUZIONE



FONDERIA: COLATA DELLE PLACCHE

- Deve avere un sistema di riscaldamento che minimizzi le perdite di metallo per ossidazione dello stesso;
- Deve essere costituito da un rivestimento refrattario interno che offra buona resistenza alle sollecitazioni termiche ed un basso coefficiente di scambio termico per impedire perdite di calore all'esterno;
- Il refrattario deve essere scelto in modo da non aumentare il contenuto di Silicio nella lega, per tale motivo si usano nella zone di diretto contatto con l'alluminio, mattoni contenenti l'85% di

allumina;

Prima di effettuare la colata dell'alluminio, vengono eseguite le seguenti operazioni :

- A – Scorifica**
- B – Alligazione**
- C – Riposo del bagno**
- D – Degasaggio**
- E – Filtrazione**
- F – Affinazione con Titanio / Boro**

La scorifica consiste nell'asportazione meccanica delle scorie (ossidi, impurezze solide) dal pelo libero del bagno fuso.

L'alligazione ha lo scopo di aggiungere all'alluminio percentuali ben definite di altri elementi (alliganti) al fine di incrementare le caratteristiche meccaniche del laminato finale. Gli elementi alliganti più comuni sono il Silicio, il Ferro, il Manganese, il Magnesio, ed il Rame. La nomenclatura delle leghe di alluminio è divisa in famiglie che vanno dalla serie 1000 (minimo contenuto di alluminio 99%) alla serie 8000: Ogni serie è caratterizzata dall'utilizzo preponderante, ma sempre minoritario rispetto alla percentuale di alluminio, di un determinato elemento.

Il Riposo del Bagno, avviene dopo le operazioni di scorifica ed alligazione allo scopo di omogeneizzare la composizione chimica dello stesso e di portare eventuali altre inclusioni, sul pelo libero del bagno. I tempi variano da trenta minuti a novanta minuti in funzione delle leghe da produrre, e delle applicazioni finali dei laminati.

Il Degasaggio – Tale operazione si rende indispensabile per eliminare gas disciolti nel metallo fuso (soprattutto l'idrogeno) che potrebbe generare, in fase di solidificazione del metallo, "inclusioni gassose" nel laminato finale creando gravi difettosità. Per tale operazione il metallo liquido viene miscelato, mediante l'utilizzo di rotor in grafite, a 2 gas : Argon e Cloro. Le bolle di Argon sottraggono quelle di Idrogeno, sfruttando l'effetto delle diverse concentrazioni (Pressioni parziali) espellendole dal liquido per effetto della gravità. Il Cloro, invece, svolge una funzione chimica sottrattiva legando elementi quali il Sodio, il Calcio indesiderati nella lega (fragilizzanti).

La Filtrazione del metallo liquido che viene fatto defluire verso la “macchina di colata” attraverso canali di materiale refrattario, avviene mediante filtri ceramici a porosità controllata. Il tipo di filtro viene scelto in funzione delle applicazioni finali dei laminati ed al loro spessore finale.

L'affinazione con Titanio / Boro serve per ottenere già in fase di colata una struttura di solidificazione con grani piccoli e uniformemente distribuiti. L'aggiunta di questi due elementi crea dei “germi di nucleazione” intorno ai quali si formano i grani. I vantaggi derivanti da una buona affinazione sono :

- Riduzione delle tensioni interne delle placche (minori rischi di cricature)
- Riduzione della crescita delle Dendriti (**vedi foto 1**)
- Aumento della velocità di nucleazione con limitazione della crescita dei composti intermetallici (**vedi foto 1**)
- Riduzione dello spessore delle zone corticali della placca

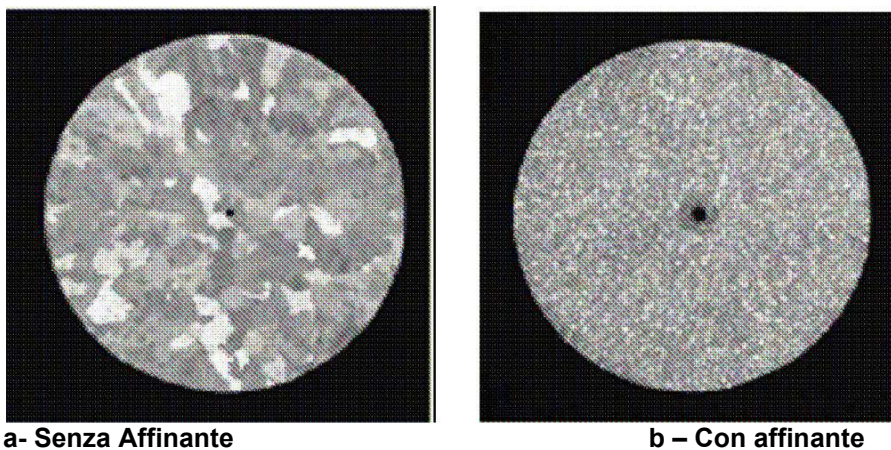


Fig. 7 – Esempio struttura metallurgica per una lega di alluminio colata senza aggiunta di vergella affinante TiB (a) e con l'aggiunta (b).

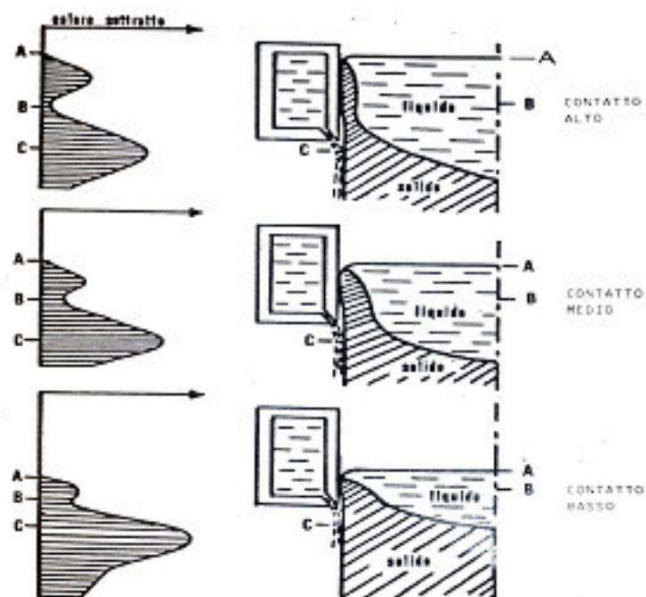
Produzione delle placche con il sistema di colata SEMI CONTINUA

Con tale sistema il metallo viene fatto passare attraverso una lingottiera, internamente raffreddata con acqua, all'uscita della quale riceve un ulteriore raffreddamento da un getto di acqua. Lo schema sotto riportato, mostra i diversi profili di estrazione del calore, in funzione del livello di metallo nella lingottiera, durante il processo di colata semi continua. Durante tale processo il metallo è soggetto ad un primo raffreddamento per CONDUZIONE tra la lingottiera ed il metallo, successivamente per effetto del ritiro brusco del metallo, si forma tra la lingottiera ed il metallo solidificato, uno strato di aria (detta air gap) che riduce fortemente lo scambio termico. All'uscita dalla lingottiera, il metallo subisce un forte scambio, mediante un copioso getto d'acqua direttamente sulle pareti laterali delle placche di forma parallelepipedica (**vedi foto 3**)



Fig. 8 – placche in estrazione dal pozzo di colata

Fig. 9 – Influenza dell'altezza del contatto sulle quantità di calore asportate dalla placca e sulla forma dei pozzetti liquidi



FRESATURA

L'operazione di fresatura si rende necessaria per eliminare dalle pareti laterali delle placche la "buccia di colata" dove sono presenti le segregazioni, oltre che una couche di ossido superficiale molto duro, che provocherebbe un'usura accelerata dei cilindri di laminazione e pregiudicherebbe l'aspetto superficiale del laminato.

Con tale operazione vengono eliminati dalle superfici esterne della placca dai 7 ai 15 millimetri mediante una classica fresatura con utensili in Carburo (asportazione da truciolo).

OMOGENIZZAZIONE E PRERISCALDO

Le placche dopo fresatura subiscono un trattamento termico detto di "Omogeneizzazione" alla temperatura di circa 590°C, che ha il duplice scopo di modificare le caratteristiche strutturali del metallo e di preriscaldarlo per la successiva operazione di laminazione a caldo.

La colata semi continua in acqua sopra descritta prevede un brusco raffreddamento del metallo che fa sì che il metallo non si trovi nelle condizioni di equilibrio strutturale previste dai diagrammi di stato. Lo scopo dell'omogeneizzazione è quello di riportare la struttura del metallo in condizioni di omogeneità attraverso meccanismi di diffusione atomica allo stato solido sfruttando l'energia cinetica indotta dalle elevate temperature di trattamento.

LA LAMINAZIONE A CALDO

La laminazione a caldo è realizzata a partire da placche di alluminio (generalmente a forma di parallelepipedo) opportunamente pre-riscaldate a temperature comprese tra i 500° e i 570°C e laminate con un serie di passaggi in funzione di molteplici parametri tra cui:

- **la tipologia dell'impianto;**
- **dalla geometria della gabbia di laminazione; le dimensioni della placca;**
- **le caratteristiche meccaniche a caldo della lega da laminare.**

Ad ogni passaggio tra i Rulli del laminatoio è ridotto lo spessore della placca iniziale fino a valori normalmente inferiori a 10 mm (tipico 3-6 mm), mantenendo pressoché invariata la larghezza e aumentandone progressivamente la lunghezza, realizzando così un Nastro che può essere avvolto in bobina (normalmente denominato Coil).

Come lubro-refrigerante [5] sono utilizzate normalmente emulsioni acqua-olio che svolgono la duplice azione: **Lubrificante**, creando un piccolissimo film tra i cilindri di acciaio ed il laminato così da ridurre gli attriti, evitare fenomeni di usura/surriscaldamento localizzati (tipo stick-slip) e facilitare la rimozione continua del "coating" che l'alluminio tende a formare sulla superficie dei Rulli di Laminazione ; **Refrigerante** per raffreddare i cilindri e controllarne le dilatazioni termiche (che influenza anche la forma trasversale del laminato – Profilo o crown).

Le caratteristiche del lubrificante devono essere opportunamente scelte, in funzione dei parametri sopra citati, in modo tale da consentire le fasi di **imbocco** della placca tra i cilindri, il **trascinamento** e **la riduzione di spessore** ad ogni passo di laminazione.

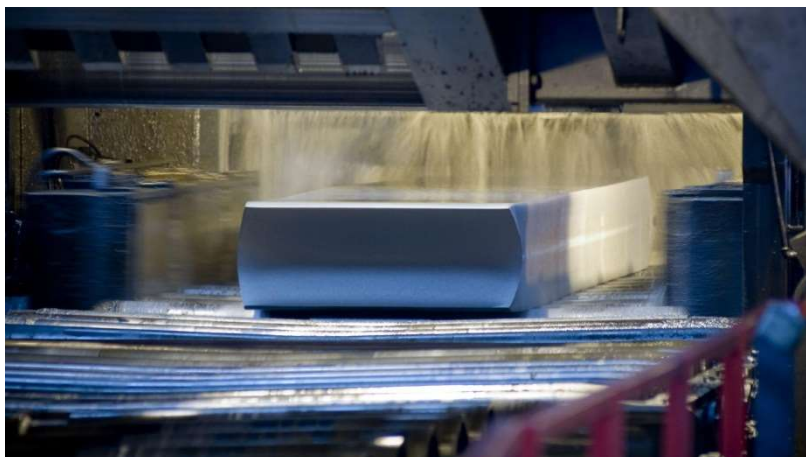


Fig. 10 – Placca in fase di laminazione a caldo su Laminatoio tipo Quarto Reversibile

La temperatura in avvolgitura del coil laminato a caldo è funzione di molti parametri legati alle caratteristiche impiantistiche e ai parametri di processo (n. di passi e percentuale di riduzione, temperatura iniziale placca, dimensione placca, caratteristiche della lega ...ecc.).

In ogni caso la temperatura è superiore a quella dell'evaporazione della fase acquosa; si ottiene un coil praticamente senza lubrificante.



Fig. 11 – Avvolgitura del laminato a Caldo su aspo

Considerate le elevate temperature di esercizio di questa operazione non vi sono punti di rischio di contaminazione microbiologica.

L'emulsione in circolo sull'impianto viene filtrata in opportuni impianti mediante il passaggio della stessa attraverso tessuti filtranti che riducono la presenza di eventuali particelle solide dal fluido. Prima della fase di avvolgitura del rotolo, l'emulsione residua in superficie viene soffiata con opportuni sistemi, ed eventuali tracce evaporano essendo il materiale a temperature di gran lunga superiori ai 100°C.

LAMINAZIONE A FREDDO

I Coils realizzati da Laminazione a caldo o da colata continua sono successivamente sottoposti a ulteriori riduzioni di spessore mediante Laminazioni a freddo, la cui differenza sostanziale rispetto al processo "a caldo" è costituita dal fatto che avviene a temperatura abbondantemente inferiore a quella di ricristallizzazione (normalmente 25-100°C)

Nel caso della laminazione a freddo dell'alluminio, l'uso di emulsioni acquose presenta problematiche connesse alla presenza di acqua che, anche se contenute in residui molto bassi, possono provocare fenomeni di ossidazione e corrosione localizzati.

La famiglia dei prodotti generalmente utilizzati per questo scopo è quella dei petroli lampanti (o le N-paraffine o Iso-Paraffine) che svolgono egregiamente la funzione refrigerante.

Per quanto riguarda la funzione lubrificante, ci si affida all'additivazione con miscela di alcoli grassi (primo fra tutti l'alcool laurilico), generalmente completamente solubili entro limiti molto alti nel petrolio o nelle N-paraffine di base.

Alcuni, per aumentare le capacità di riduzioni per passo, si affidano a miscele di detti alcoli aggiunti a esteri e/o con acidi grassi.

La percentuale di additivazione (fattore importante della laminazione che va tenuta sotto controllo con analisi specifiche ed eseguite con sufficiente frequenza) cambia da impianto ad impianto: normalmente è compresa tra 0.8 e 6 % (in alcuni casi si può arrivare a 10%). L'efficacia della lubrificazione cresce con l'aumentare della percentuale dell'additivo in modo asintotico per cui, al di sopra di certi valori, i benefici derivanti da ulteriori incrementi della quantità di additivo, in termine di riduzione degli sforzi di laminazione delle usure localizzate, diventano poco sensibili. La percentuale di additivazione si limita anche in quanto, essendo molecole più lunghe e più pesanti rispetto al petrolio base, distillano più difficilmente nel caso di trattamenti termici successivi alla laminazione: tendono, pertanto a rimanere sulla superficie del nastro, dando luogo a opacità. La gestione dei fluidi di laminazione è molto importante per la produzione dei laminati destinati a venire a contatto con gli alimenti, sia in termini di filtrazione dei fluidi che avviene con diversi sistemi (uno dei più utilizzati è quello dei filtri a flottazione su letto di diatomee) sia in termini di inquinamento dei bagni da parte di oli idraulici o lubrificanti di componenti meccanici o per la movimentazione di organi meccanici che asservono il laminatoio. E' buona norma utilizzare, ove possibile, oli di servizio compatibili con il fluido di laminazione che prevengono i fenomeni di macchiatura (no-staining) della superficie del laminato dopo la fase di trattamento termico. Tutte queste problematiche sono ben conosciute dai produttori di laminati che hanno laboratori equipaggiati con opportune attrezzature per tenere sotto controllo i lubrificanti utilizzati nelle diverse fasi del processo.

E', in generale, buona prassi prevedere delle analisi standard con periodicità regolare che consentano di monitorare continuamente le caratteristiche dell'olio di laminazione e determinare tempestivamente eventuali inquinamenti in corso.

Anche nel caso della laminazione a freddo, gli impianti sono provvisti di sistemi di asciugatura (Blow-off) nella zona di uscita del nastro in avvolgitura che hanno lo scopo di ridurre al minimo possibile i residui di olio sulla superficie del nastro stesso.

Le fasi di laminazione a freddo fino a spessori finali non inferiori ai 20 µm sono equivalenti per tutti i tipi di prodotto finito e seguono gli stessi principi, nel caso di Laminazione del Foglio Sottile inferiore ai 20 micron, normalmente il processo di laminazione prevede nell'ultimo passo di finitura la laminazione

in doppio, cioè la laminazione di due fogli accoppiati in entrata al laminatoio (direttamente al laminatoio o preventivamente mediante apposite macchine doppiatrici) all'interno dei quali viene distribuito uno strato di

olio della stessa tipologia di quello in uso per la laminazione. Tale tecnica consente di abbassare ulteriormente lo spessore minimo ottenibile sul foglio singolo (fino a circa 6 micron).

Oltre ai controlli ed agli accorgimenti sulla qualità degli oli di laminazione già citati sopra, nel caso di spessori inferiori a 20 micron, è buona norma prevedere dei controlli statistici sulla porosità del foglio, in particolare sugli ultimi due passi di laminazione, in quanto a questi spessori il fenomeno inizia ad assumere un'entità rilevabile.

In funzione dello spessore si possono considerare i seguenti range:

microfori di diametro ≤ 200 micron

> 13 micron circa 100/m²

10 – 13 micron circa 200/m²

8 – 10 micron circa 400/m²

Nel caso di fori di dimensioni superiori, ovviamente il criterio di accettazione è drasticamente più restrittivo e normalmente viene concordato con l'utilizzatore finale (in funzione dell'applicazione specifica).

Un'ulteriore particolarità del foglio sottile (< 20 micron) è che non può essere sgrassato chimicamente a causa delle difficoltà nel processare nastri così sottile senza rotture e grinze; pertanto l'unica possibilità è costituita dalla sgrossatura termica, normalmente realizzata dopo la fase di taglio/separazione successive alla laminazione.

TRATTAMENTI TERMICI

Il materiale, laminato allo spessore finito (normalmente compreso tra i 35 e i 100 micron) risulta allo stato fisico H19 ossia crudo: in tale stato, non ha le caratteristiche meccaniche che possono permettere le fasi di deformazione plastica e formatura dei contenitori.

Vengono, per tale motivo, sottoposti a trattamenti termici o di ricottura completa (ricristallizzazione completa che porta lo stato fisico ricotto, espresso come stato "0") o a trattamenti termici parziali (ossia effettuati a temperatura inferiore a quella di ricristallizzazione della lega) che portano agli stati fisici definiti come H22, H24, H26 e H28.

Dalla scelta delle temperature e tempi di trattamento, si ottengono in pratica materiali con valori di durezza, carico di rottura, carico di snervamento e (inversamente proporzionale) allungamenti, in grado di soddisfare, in base alla forma del contenitore da realizzare, requisiti che mediano tra la "rigidezza" e il "grado di deformazione plastica" della vaschetta.

Normalmente, il fluido di laminazione a freddo viene completamente evaporato dal laminato durante i successivi processi di trattamento termico in forni a camera (batch-annealing) o in forni a passaggio (continuous-annealing) soprattutto se la temperatura di trattamento è superiore ai 260°C ed i tempi sono sufficientemente lunghi.

I trattamenti possono essere effettuati (in funzione della composizione chimica delle leghe e delle caratteristiche richieste al prodotto) in aria o in atmosfera di gas inerte (normalmente azoto). Le temperature sono impostate in funzione del tipo di lega e degli stati fisici che si vogliono ottenere.

In caso di spessori molto sottili (inferiori ai 30 µm) ove non si può -per ragioni impiantistiche- realizzare alcun sgrassaggio chimico, si usa trattare termicamente le bobine di materiale già tagliato e separato fissando le temperature ed i tempi ottimali (che possono superare le 100 ore di trattamento per consentire la completa evaporazione del fluido di laminazione dalle spire dei coils salvaguardando contemporaneamente una corretta svolgibilità (ossia senza eccessiva adesione) del materiale nelle fasi successive di utilizzo. Tale ottimizzazione tiene conto del tipo di olio di laminazione in uso, delle condizioni di avvolgimento durante la fase di taglio/separazione (densità), spessore del nastro e dimensioni delle bobine e del grado di sgrossatura richiesto.

OPERAZIONI DI SGRASSAGGIO CHIMICO

Per dare maggiori garanzie qualitative al prodotto, (per materiali con spessore $>35\text{ m}$) è possibile inserire , nelle fasi finali del processo di fabbricazione - ossia dopo il trattamento termico - un trattamento chimico di sgrassaggio (effettuato con bagni contenenti soluzioni acquose additivate con sgrassanti acidi o alcalini e tensioattivi) con un successivo risciacquo in acqua demineralizzata.

Gli impianti consentono una pulizia superficiale del laminato sfruttando sinergicamente sia l'effetto chimico offerto dalla soluzione sgrassante utilizzata che dall'effetto idro-meccanico. I tempi di contatto con le soluzioni sono, normalmente, dell'ordine di pochi secondi. Quindi vi è una “strizzatura” del nastro mediante il passaggio tra rulli gommati detti “spremitori” (sistema squeeze-roll) per eliminare la maggior parte del prodotto dalla superficie che viene poi risciacquata in diverse vasche in successione con acqua demineralizzata avente una conducibilità max di 100 S.

Quindi il nastro passa attraverso un tunnel di essiccazione con aria calda ove viene completamente asciugato da qualsiasi residuo liquido.

I vantaggi di tale operazione si apprezzano sia in termini di “odore” che di “pulizia delle superfici”.

L'aggiunta di tale processo rappresenta un fattore di eccellenza qualitativa.

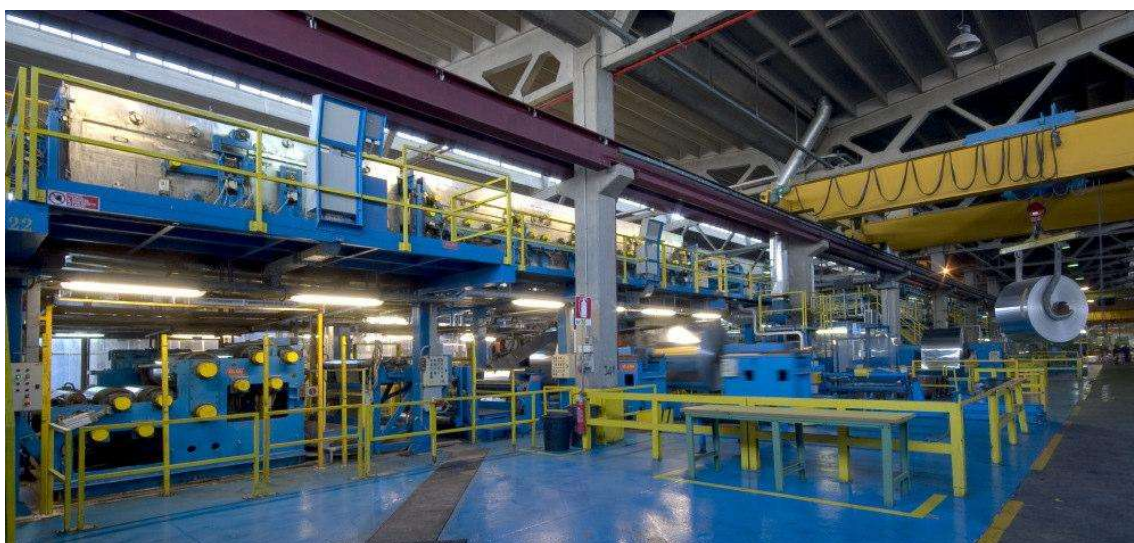


Fig 12 – Impianto di sgrassaggio chimico, lavaggio in acqua Demi ed essiccazione del laminato sottile destinato alla produzione di vaschette per alimenti

LA PRE-LUBRIFICAZIONE ED IL TAGLIO DEI NASTRI

Una volta ultimati i processi sopra descritti i rotoli madre (master coil) vengono, normalmente, inviati ad un impianto di taglio longitudinale che provvede a tagliare, con lame circolari, nastri con larghezze e diametri più piccoli: si riducono in tal modo gli sfridi di lavorazione del cliente finale che mediante pressatura forma i contenitori, e si posiziona il nastro su anime (metalliche, in cartone o plastica) idonee per essere allocate sugli aspi di devolgitura posseduti dal cliente.

Il nastro può essere fornito già dal produttore di alluminio, prelubrificato ossia unto con una quantità prestabilita di olio (definito nel 1] DM 76 del 18.07.07 come “coadiuvante tecnologico”) adatto al contatto continuativo con l'alimento, che consente l'operazione di stampaggio dei contenitori senza doverlo fare sulla pressa.

Anche l'olio utilizzato per la prelubrificazione del laminato deve essere scelto in maniera che non dia, nel tempo, fenomeni di degradazione ed irrancidimento.

L'olio può essere applicato o utilizzando un sistema di rulli fotoincisi (sistema roto-indiretto) o mediante applicazione elettrostatica.

L'operazione di filtrazione continua dell'olio di prelubrificazione (normalmente realizzata mediante l'utilizzo di filtri a porosità controllata) permette di applicare il lubrificante *minimizzando* la quantità di contaminanti solidi.



Fig. 13 – Operazione di taglio del coil in nastri opportunamente prelubrificati

CRITERI DI SCELTA DEL LUBRIFICANTE

Nella produzione delle vaschette per alimenti e loro coperture è consentito l'impiego, secondo buona tecnica industriale, quali coadiuvanti tecnologici, di oli lubrificanti.[1]

La normativa nazionale [1] non impone una quantità massima di lubrificante per unità di superfice. Tuttavia alcune sostanze, seppure approvate per il contatto diretto con gli alimenti dalla F.D.A. (Food and Drugs Administration americana) vengono limitate, nella quantità di utilizzo, dalla stessa F.D.A. : deve essere cura dell'azienda che sceglie il lubrificante verificare, insieme al fornitore, se vi sono eventuali limitazioni quantitative in funzione delle sostanze utilizzate nella formulazione del lubrificante.

Nella pratica, la quantità di lubrificante posta sulle superfici inferiori e superiori del laminato, variano in funzione della criticità delle forme e del tipo di contenitore da realizzare; tuttavia, nella pratica industriale, la **quantità massima applicata non supera 900 mg/m² come somma delle due superfici** (quantità massima utilizzata per le imbutiture particolarmente critiche).

I lubrificanti da utilizzare non devono alterare le proprietà organolettiche del cibo [3] e possono essere scelti tra le seguenti tipologie:

- 1) Idrocarburi paraffinici di grado medicinale - rispondenti alle specifiche della Farmacopea Ufficiale, ultima edizione- sia semisolidi (vaselina), sia liquidi (olio di vaselina)
- 2) esteri naturali, sintetici, ottenuti per reazione di acidi naturali e polialcoli o da modifica di gliceridi- o loro miscele.

Per esteri sintetici si intendono esteri di origine naturali che possono aver subito processi chimici trans-esterificazione o ri- esterificazioni al fine di eliminare composti indesiderati che possono impartire caratteristiche negative all'alimento con cui vengono a contatto. In pratica tali processi sono indispensabili per eliminare composti facilmente ossidabili che possono provocare irrancidimento dell'olio [7].

Per garantire questa ultima caratteristica tali sostanze devono superare le 100 ore al test Rancimat® a 100°C e non devono modificare le caratteristiche organolettiche dei cibi in conformità a quanto richiesto nel Regolamento Europeo [3] riguardante i materiali e gli oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari. Nell'appendice I sono riportate maggiori informazioni sulla prova Rancimat®.

- 3) Sono ammesse miscele di idrocarburi del punto 1 con esteri del punto 2.
- 4) **I lubrificanti utilizzati per contatto alimentare** non devono contenere sostanze potenzialmente allergeniche [4] come riportato nell'Allegato III bis della Direttiva 2003/89/CE .

- 5) Eventuali certificazioni particolari, legate a normative che salvaguardano principi religiosi (quali ad esempio certificato di Kashrut o Halal) vanno richiesti presso le strutture abilitate ad emettere tali attestati.

LUBRIFICANTI “SPECIALI” BREVETTATI DA CONTITAL: SISTEMA Bake-eeze®

L'idea progettuale, sviluppata dal comparto R&D del Gruppo Laminazione Sottile per la consociata Contital (azienda italiana leader nel mercato vaschette di alluminio) che l'ha brevettata [5], è stata di additivare i lubrificanti con un prodotto, anch'esso di origine vegetale e approvato in tutta Europa come additivo alimentare: tale additivo è già ampiamente utilizzato nell'industria alimentare come “glazing agent” per rivestire dolci, così da ottenere il facile distacco dei cibi dalla vaschetta dopo la cottura dell'alimento.

In figura 14 è riportata un'immagine dell'agente antisticking in scaglie osservata al microscopio elettronico a scansione (SEM) prima della dispersione nel lubrificante utilizzato come coadiuvante tecnologico per lo stampaggio delle vaschette in alluminio.

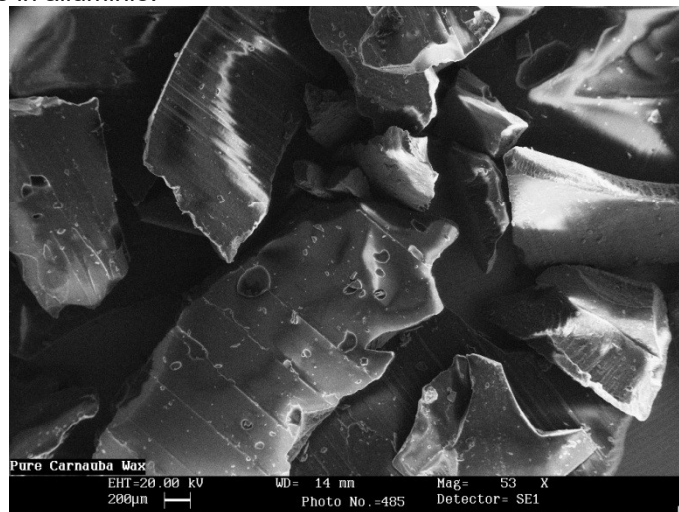


Fig.14 – Scaglie di additivo antisticking osservate al SEM

Si caratterizza per un punto di fusione particolarmente elevato ($82\div 87^{\circ}\text{C}$); è per questo molto più consistente e termicamente stabile rispetto ad altri componenti alle quali, a volte, viene aggiunto per aumentare punto di fusione, durezza e resistenza del prodotto.

I suoi impieghi sono vastissimi: **nell'industria alimentare**: trova, infatti, applicazione come agente di rivestimento in prodotti di confetteria, frutta a guscio, caffè in grani, ma anche come agente lucidante nell'industria alimentare, in particolare in alcuni tipi di caramelle particolarmente lucide come le M&M's®, gli Smarties® e le Tic Tac, nelle Golia Bianca, nelle Fruittella®, nelle lunghissime liquirizie Kimono della Haribo, nelle Mentos, nelle BigBabol® Full Fill e in alcuni tipi di cioccolatini. Usatissima anche nel settore cosmetico (rossetti, balsami, creme, matite, ecc..) e farmaceutico (rivestimento pastiglie e capsule).

L'**EFSA** (Europea Food Safety Authority) ha pubblicato la sua opinione scientifica su tale additivo alimentare ove ne ha stabilito anche il valore di ADI (Acceptable Daily Intake) ponendolo a 7 mg/Kg peso corporeo al giorno.

Nella nostra sperimentazione abbiamo aggiunto l'additivo alimentare nell'olio utilizzato per lubrificare il laminato di alluminio (che consente lo stampaggio della vaschetta) fino al 13% in peso: l'applicazione del lubrificante viene effettuata a temperatura controllata ($85\pm 5^{\circ}\text{C}$) in modo che, appena l'olio tocca il nastro (che è a temperatura ambiente) le particelle di additivo solidificano e si fissano sul metallo. I sistemi di applicazione del lubrificante sul laminato possono essere diversi e sono tutti indicati nel Brevetto depositato. Normalmente la quantità di lubrificante apposto sul laminato non supera mai i 500 mg/m² per lato (grammatura usata solo per contenitori tipo smoothwall. con alti rapporti di imbutitura e geometria critica; per vaschette wrinkle wall la quantità di olio apposta sul laminato normalmente non eccede mai i 250 mg/m² per lato)

Abbiamo osservato che già con ca 10mg/m² di additivo si forma sul laminato un sottilissimo e impercettibile strato antiaderente, che rimane adeso alla superficie del metallo anche dopo lo stampaggio della vaschetta: esso conferisce altissime proprietà antisticking verso l'alimento. Su una vaschetta resta una quantità molto piccola dell'additivo: nonostante ciò essa esplica una azione *antisticking* e “*meat release*” eccezionale e migliora anche la resistenza alla corrosione del metallo a contatto con l'alimento.

Inoltre, la massaia potrà evitare la consolidata “pratica” di ungere il contenitore con burro, margarina o olii vari per far sì che l'alimento non si attacchi alle pareti della vaschetta evitando la loro termo-degradazione e la formazioni di residui carboniosi poco salubri).

Si ha così la possibilità di realizzare **preparati alimentari più dietetici, meno ricchi di grassi saturi e soprattutto insaturi** (presenza di doppi legami nella catena carboniosa) dannosi per la salute.

Sperimentazioni su scala industriale hanno permesso di apprezzare i vantaggi descritti in tanti settori, principalmente in quello della “pasticceria industriale” (croissant, muffin, crostate, dolci al cioccolato, ecc.) ma anche nella preparazione di rustici, pasta sfoglia, torte salate, e tutto il mondo conosciuto come “*bakery*” legato alla produzione del pane e dei prodotti da forno in genere.

L'additivo, autorizzata nell'UE come additivo alimentare, come agente di rivestimento (Direttiva 95/2/CE; Regolamento (CE) n.1333/2008): è stata autorizzata anche per integratori dietetici, piccoli prodotti da forno finì ricoperti di cioccolato, spuntini, frutta in guscio e caffè in grani. La quantità massima permessa è di 200 mg/kg di alimento. Essa è pure autorizzata, per il trattamento superficiale, su agrumi, meloni, mele e pere freschi e su pesche e ananas, fino a 200 mg/kg di alimento. In pasticceria può essere utilizzata fino a 500 mg/kg e sulla gomma da masticare fino a 1.200 mg/kg.

Nella nostra sperimentazione abbiamo sottoposto un campione additivo antisticking ad un test DSC (Calorimetria Differenziale a Scansione) che è il metodo termoanalitico più utilizzato al fine di ottenere informazioni su:

- **Temperature caratteristiche** (fusioni, cristallizzazioni, transizioni polimorfiche, reazioni, transizioni vetrose),
- **Calori (entalpie) di fusione**, cristallizzazione, trasformazione e reazione,
- **Stabilità ossidativa** (OIT, OOT – rispettivamente, temperatura e tempo di induzione ossidativa)

Le analisi OIT (tempo di induzione all'ossidazione) sono comunemente applicate per studiare la resistenza all'ossidazione.

L'analisi DSC, è stata eseguita con scansione **fino a 200°C**, in aria e in azoto (flusso 50 ml/min.) – vedi figura 15: **non si notano differenze tra la prova in azoto e quella in aria a conferma che non intervengono fenomeni ossidativi.**

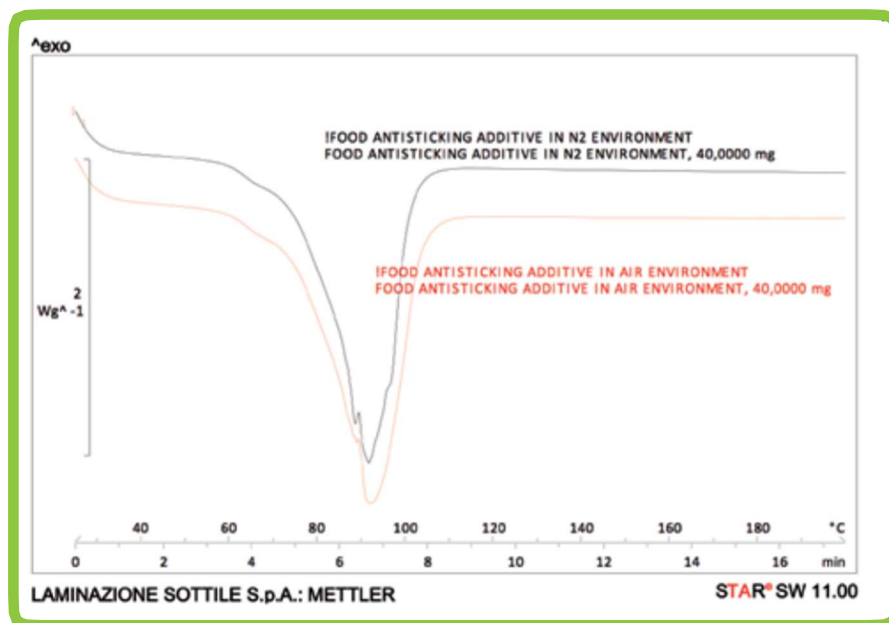


Fig.15 – Analisi D.S.C. eseguita su cera carnauba “food grade” a temperatura da 20 a 200°C con flussaggio 50 ml/min di aria (curva in rosso) e di azoto (curva in nero)

Per valutare il miglioramento della resistenza alla corrosione apportato dalla presenza del lubrificante additivato con cera, abbiamo eseguito misure di polarizzazione potenziodinamica..in **soluzione acquosa aerata al 3,5% in peso di NaCl**.

Si tratta delle più classiche misure elettrochimiche condotte in corrente continua(DC), a cui si ricorre per la caratterizzazione classificazione dei materiali metallici. Queste consentono di ottenere le cosiddette **curve di**

polarizzazione potenziodinamica attraverso le quali è possibile descrivere il comportamento del materiale in oggetto sottoposto all'azione corrosiva di una soluzione aggressiva.

Dall'analisi delle curve potenziodinamiche si possono dedurre diverse informazioni sulla natura e sull'entità dei fenomeni in corso quali:

- **passivazione**
- **pitting**
- **stima della velocità di corrosione** del materiale nell'ambiente aggressivo.

In figura 16 si riportano le curve ove è possibile notare, tra l'altro, l'incremento del valore di OCP (potenziale a circuito aperto) parametro indicativo di un incremento della resistenza a corrosione.

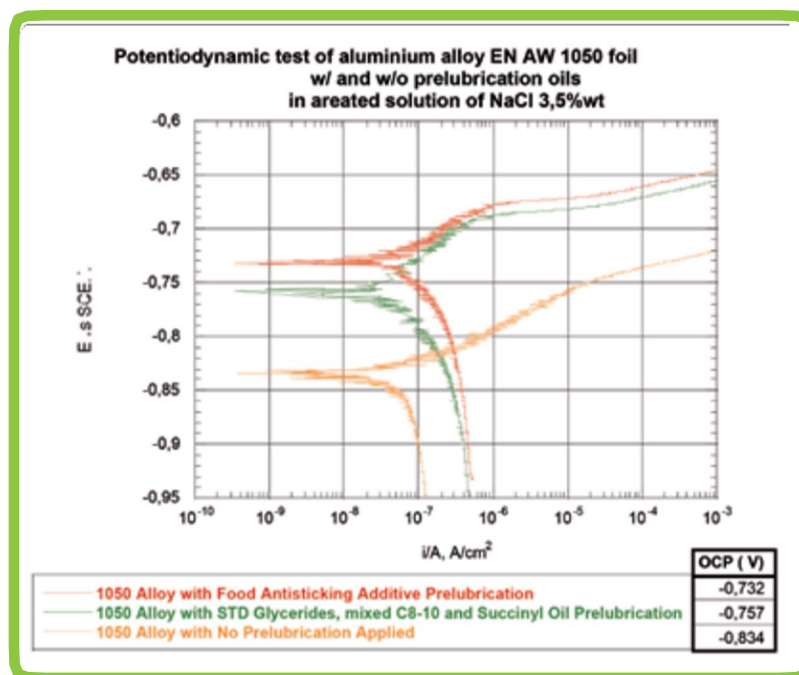


Fig. 16 – Curve di polarizzazione potenziodinamica realizzate in soluzione acquosa aerata di NaCl .3.5% in peso eseguita su alluminio lega EW1050 senza lubrificazione (curva gialla), lubrificata con olio standard (curva verde) e lubrificata con olio additivato con il componente antisticking (curva rossa).

Test di anti-aderenza

Per valutare l'antiaderenza dei cibi cotti nelle vaschette di alluminio lubrificate con olio contenente l'additivo antisticking sono stati eseguiti diversi tests, con diversi alimenti, confrontando i risultati rispetto a vaschette lubrificate con olio standard.

A titolo di esempio si riportano due tests: in figura 17, il test di cottura dei croissant (in vaschetta tipica per questa applicazione) effettuato a 180°C per 20.

I croissant, cotti in vaschetta lubrificata con additivazione dell'additivo alimentare antisticking si staccano dalla stessa (anche solo capovolgendo il contenitore) senza lasciare residui né sulla base, né sulle pareti laterali del contenitore.

In figura 18, invece, si riporta la cottura dell'omelette: le uova sono tra i cibi che più creano aderenza al contenitore di cottura.

Anche in questo caso l'omelette si distacca perfettamente dalla vaschetta ove vi è l'agente antisticking disciolto nell'olio. Viceversa, nella vaschetta con lubrificazione standard l'omelette rimane adesa al fondo della vaschetta.

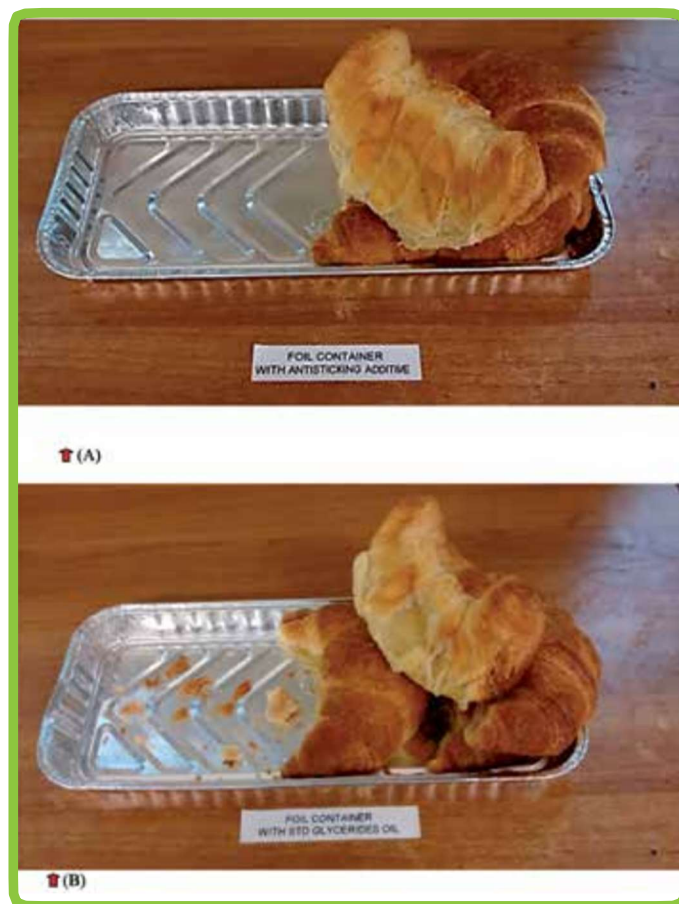


Fig.17 – Cottura croissant. Nessun residuo si nota nella vaschetta lubrificata con olio additivato con cera carnauba (A). Segni di adesione sulla base della vaschetta lubrificata con olio standard (B)



Fig.18 – Test di cottura dell'omelette, uno dei test più critici. L'omelette si distacca nella vaschetta ove vi è l'additivazione dell'additivo alimentare antisticking. Rimane incollata sul fondo nel caso di vaschetta lubrificata con olio standard

LO STAMPAGGIO DELLE VASCHETTE

Il processo di stampaggio o quello di imbutitura di una lamiera metallica avviene, di norma, per mezzo di uno stampo maschio-femmina, che impone alla lamiera un grado di deformazione variabile dipendente dalla forma finale del pezzo desiderato .

Di conseguenza la sollecitazione al materiale risulta essere la somma dello sforzo di stampaggio, che si trasmette dallo stampo al materiale in lavorazione, e dell'attrito superficiale tra stampo e materiale. Risulta evidente che l'attrito superficiale è un importante limite alle possibilità di deformazione poiché la resistenza a rottura del laminato è necessariamente limitata e non può assumere valori superiori a quelli specifici del metallo. Inoltre, lo scorrimento tra stampo e lamiera provoca continua usura dello stampo ed abrasione della lamiera. Di qui deriva la imprescindibile necessità di utilizzare un lubrificante - coadiuvante tecnologico – che ha la funzione di:

- creare un equilibrio tra la riduzione di attrito e l'azione frenante del premilamiera;
- assicurare un film tra la lamiera e gli stampi così da evitare graffi e grippaggi sulla parte stampata;
- minimizzare l'usura di punzoni e matrici;
- uniformare la distribuzione delle deformazioni;
- asportare calore nella zona di lavoro;
- agevolare il distacco del pezzo imbutito dallo stampo;
- svolgere una certa azione di protezione dalla corrosione del pezzo stampato e dello stampo.



Fig. 19 – Esempio di stampo a due cavità per vaschette di alluminio

Gli stampi per la produzione delle vaschette (Fig. 18) sono, generalmente, realizzati in acciaio di diversa composizione e durezza; le parti maggiormente sottoposte ad usura possono essere trattate mediante trattamenti di indurimento superficiale (cementazione e tempra; nitrurazione ecc..).

Gli stampi possono essere ad una o più cavità ossia possono realizzare una o più impronte per ogni battuta al fine di per ottimizzare la produttività per i modelli di maggior consumo.

Le fasi di stampaggio delle vaschette nello stampo, possono essere schematizzate come da disegno in Fig. 20.

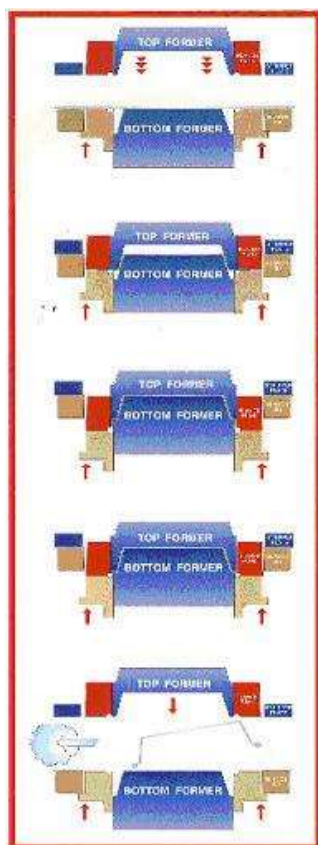


Fig. 20 – Schema con le fasi di stampaggio delle vaschette riportante i movimenti dello stampo in correlazione agli step di formazione del contenitore.

Gli impianti più moderni (Fig.21) dispongono di sistemi di trasporto ed impilaggio automatico dei contenitori, e talvolta, anche di imbustatrici automatiche: questi sistemi, oltre a far diminuire fortemente l'incidenza della manodopera, contribuiscono molto all'aspetto igienico, evitando il contatto fisico delle vaschette con l'operatore (riducendo notevolmente i rischi di contaminazioni microbiologiche).



Fig. 21 – Immagine di una pressa con sistema di impilaggio automatico dei contenitori

In casi di gestione a mano, bisogna curare moltissimo l'aspetto protezione individuale, con guanti, cuffiette, camici ecc... oltre che alle normative di igiene personale degli operatori per ridurre al massimo ogni possibilità di contaminazione biologica.

E' anche ottima norma avere sistemi di aspirazione degli sfridi (rifili di tranciatura) che, possibilmente e preferibilmente, devono essere trasportati lontano dall'area di lavorazione per evitare che pezzetti di alluminio o polverino metallico possano finire sui contenitori formati.

Con cadenze, che dipendono molto dalle tipologie e dalla qualità dello stampo utilizzato, bisogna pulire lo stampo e i piani della pressa per evitare accumuli di polverino.

Quando lo stampo viene smontato per fine produzione articolo è buona norma, prima di riporlo, smontarlo, lavarlo, sgrassarlo ed asciugarlo, in modo da trovarlo pulito e pronto per una nuova eventuale produzione.

I lubrificanti semisolidi (grassi ad esempio) utilizzati per la lubrificazione delle colonne degli stampi devono essere del tipo approvato dalla FDA **per contatto accidentale** con prodotti alimentari (FDA). Anche i tappeti trasportatori devono essere puliti con cadenze prestabilite con opportuni prodotti che svolgono azione detergente e disinfettante.

Un monitoraggio statistico mensile sulla produzione, mediante analisi microbiologiche atte a verificare la presenza di contaminanti batterici o funginei sulle vaschette (mediante conta batterica totale, analisi dei coliformi e conta fungina), rappresenta un plus per aziende che puntano all'eccellenza.

CONFRONTO CARATTERISTICHE TRA I DIVERSI MATERIALI IN USO NEL PACKAGING

TABELLA II – Caratteristiche fisiche di diversi materiali in uso nel packaging alimentare

MATERIALE	PESO SPECIFICO	PUNTO DI FUSIONE	Temperatura di esercizio	flash point	calore specifico	Tensione a snervamento	Conducibilità termica	Modulo Elastico
	g/cm ³	°C	°C	°C	Kcal/Kg	Mpa	W/m•K	Mpa
Alluminio	2,7	660	-50/+450	2518	0,21	dipende dalla lega e stato fisico (da 30 a 200)	200-250	69000
carte siliconate da forno	0,7-1,15	248	220	248	0,45	40-60	0,11	3500
PP	0,91-0,95	130-164	-5/+100	300	0,48	32	0,22	1400
PE	0,95	130-135	-50/+80	341		22	0,38	600
PET	1,37	260	-40/+110	390	0,35	90	0,215-0,25	3000
PVC	1,40-4,45	100-260	-10/+60	455		58	0,19	300
PA	1,14-1,35	174-264	-40/+150	343	0,35	45-85**	0,23	2200
VETRO	2,40 - 2,70	1400-1600	-50/+600	1600	0,19-0,26	70	0,5-1,0	70000
* VETRO TEMPRATO **dipende da %HR								

Nella tabella II sono riportate le principali caratteristiche fisiche dei materiali comunemente in uso per la produzione di packaging per alimenti.

Quello che contraddistingue l'alluminio da tutti gli altri materiali è la **conducibilità termica** che è da 200 a 2000 volte superiore: si intuisce che per cuocere alimenti, la trasmissione e l'uniformità del calore che offre un contenitore in alluminio è ottimale.

All'interno di un recipiente di Alluminio per alimenti i cibi cuociono alla medesima temperatura e le pareti non coperte dagli alimenti posti a cottura non si surriscaldano, impedendo così la carbonizzazione di spruzzi o residui di cibo che oltre ad alterare il gusto delle pietanze sono poco salutari.

Da sottolineare, rispetto ai materiali polimerici, **la resistenza alle alte temperature**: temperature di esercizio che possono superare i 400°C per le vaschette in metallo nudo, rispetto ai massimo 150°C delle plastiche in condizioni di sicurezza.

Infine, il modulo elastico (anche chiamato modulo di Young) che rappresenta un limite di “**deformabilità**” (ma non malleabilità) dei materiali per l’alluminio è **superiore a tutti i materiali plastici** e vicino a quello del vetro pur non avendo rispetto a quest’ultimo il limite della “fragilità”.

Rispetto al vetro l’alluminio dissipa l’energia della trasformazione modificandosi plasticamente; il vetro non ha la capacità di plasticizzarsi e perciò, non avendo scorrimenti intergranulari disponibili, si rompe.

La resistenza a corrosione dell’alluminio

Uno studio effettuato da P. Dumas, J. Dubarry-Barbe, D. Rivière, Yves Levy e J. Corset sulle cinetiche di formazione dell’ossido di alluminio a temperatura ambiente dimostra che bastano soli 10 minuti affinché l’alluminio sia ricoperto da uno strato di ossido protettivo di spessore compreso tra 2 e 4 nanometri, quello che naturalmente si trova sulla superficie di qualsiasi manufatto in alluminio (Fig. 22).

L’ossidazione dell’alluminio a temperatura ambiente e pressione standard è stata studiata mediante esperimenti di Riflessione Totale Attenuata (ATR), in particolare viene riportato l’andamento dell’angolo di minima riflessione, $\theta_{\min}$, nel tempo di esposizione all’aria:

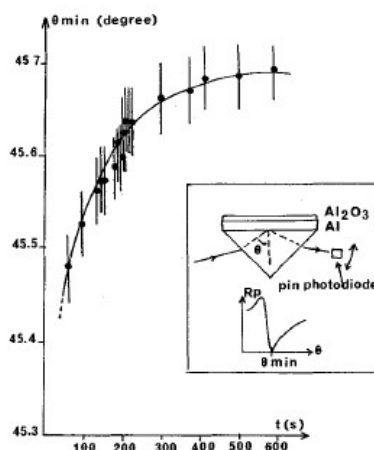


Fig. 22: Dipendenza dell’angolo di minima riflessione, $\theta_{\min}$, dal tempo di esposizione all’aria

Come evidente in Fig. 22, dopo circa 10 minuti di esposizione, il valore dell’angolo tende a stabilizzarsi, il che corrisponde alla avvenuta formazione di circa 3 nm di ossido di alluminio in superficie.

Quindi in superficie, su qualsiasi manufatto in alluminio o sua lega non rivestito, abbiamo dell’ossido.

Tale ossido, in un certo range di pH (Diagramma di Pourbaix, Fig. 23), protegge l’alluminio dalla corrosione.

Quando il metallo si trova in ambienti a pH fortemente acidi o basici, tale ossido non riesce da solo a proteggere dalla corrosione il substrato metallico, che quindi si solubilizza formando composti che dipendono dall’ambiente di reazione.

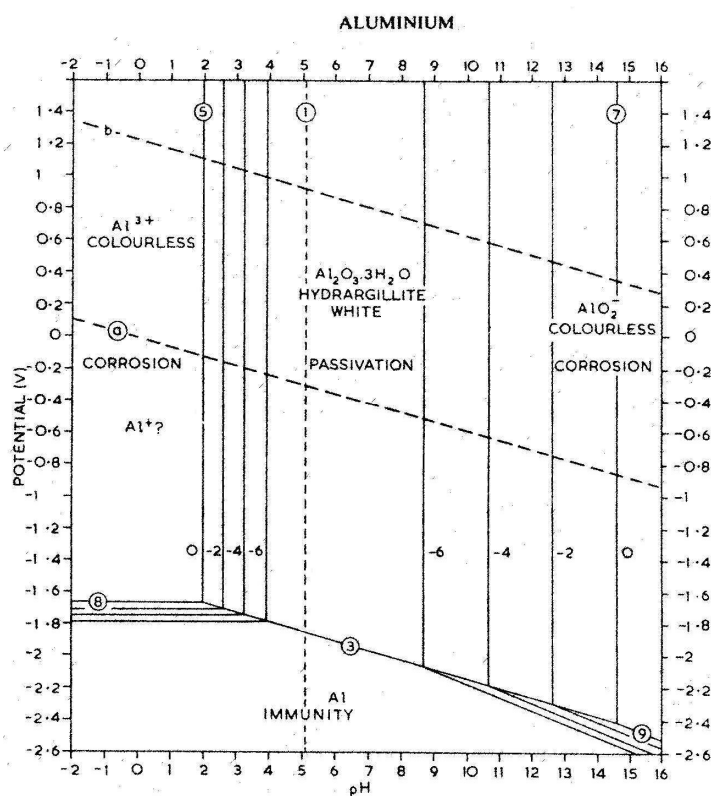


Fig. 23: Diagramma di Pourbaix, equilibrio potenziale-pH per il sistema alluminio-acqua a 25 °C

Il Diagramma di Pourbaix per l'alluminio puro mostra una zona di "passività" ove l'ossido di alluminio (hydroargillite) lo protegge in un range di pH compreso tra 5,1 e 8,7.

Mostra, viceversa, corrosione per pH acidi (formando Al^{3+}) e pH basici (formando AlO_2^-).

In particolare, per $\text{pH} < 3.9$ (ambienti fortemente acidi, principale oggetto della discussione) l'alluminio si corrode e va continuamente in soluzione come ione Al^{3+} , che successivamente si lega ai complessanti presenti nello specifico alimento per formare complessi (citrati, lattati, acetati).

L'alluminio ad alta purezza (99,90%) non avrebbe caratteristiche meccaniche sufficienti per la produzione di vaschette o foglio di alluminio, per i quali normalmente vengono usate leghe di alluminio da lavorazione plastica.

I fenomeni corrosivi possono essere amplificati dalla presenza di metalli diversi dall'alluminio con conseguente generazione di fenomeni di natura galvanica. Quasi tutti gli elementi chimici usati come alliganti per produrre leghe di alluminio hanno potenziali elettrochimici più alti dello stesso alluminio: in presenza di acqua, ossigeno ed elettroliti, si sviluppano pertanto fenomeni galvanici, che prevedono trasporto di energia e materia: risultando meno nobile, l'alluminio si comporta di conseguenza come elemento sacrificale, corrodendosi.

Ad esempio, il magnesio è uno dei pochi elementi che ha un potenziale elettrochimico più basso di quello dell'alluminio e si ossida pertanto più velocemente, aumentando la protezione dell'alluminio dalla corrosione:

Mg^{2+}	+	2e^-	$\rightarrow$	Mg	-2,37
Al^{3+}	+	3e^-	$\rightarrow$	Al	-1,66

Viceversa, il ferro ha un potenziale più alto, pertanto l'alluminio risulta sacrificale:

Fe^{2+}	+	$2e^-$	→	Fe	-0,44
------------------	---	--------	---	----	-------

COMPORTAMENTO ANFOTERO DELL'ALLUMINIO

L'alluminio elementare è un anfotero (si può comportare da acido o da base in funzione dell'ambiente in cui si trova), ha un'altissima reattività - bassa energia di ionizzazione - e tende subito a combinarsi con l'ossigeno atmosferico per diventare nuovamente, in pochi minuti, ossido (Al_2O_3); in soluzione acquosa si idrolizza, diventando idrossido ($\text{Al}(\text{OH})_3$) o reagisce con acidi per diventare, almeno in parte, un sale.

Ciò significa che parlare di migrazione di Alluminio non è completamente corretto: dovremmo infatti parlare di migrazione di ioni di alluminio e dei composti di alluminio già presenti sulla superficie del metallo (ossido) o composti che si formano a contatto con l'ambiente di reazione. Quando, mediante un'analisi chimica (effettuata, per esempio, per assorbimento atomico o ICP) andiamo a determinare l'Alluminio, in realtà determiniamo la quantità di Alluminio totale, ossia anche l'alluminio contenuto in qualsiasi suo composto

I PRINCIPALI COMPOSTI DELL'ALLUMINIO E I LORO USI

Ossido di Alluminio Al_2O_3

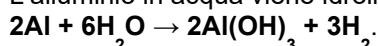
È un ossido ceramico, con una temperatura di fusione di 2050 °C, densità 3.94 g/cm³ e bassissima solubilità in acqua (circa 0.001 g/l a 20 °C).

Dato che l'ossido di Alluminio è il terzo componente della crosta, l'esposizione dell'uomo verso di esso è molto elevata.

- Se l'ossido di Alluminio rappresentasse un reale problema per la salute umana dovremmo decidere, come umanità, di "emigrare in massa" su un pianeta più ospitale della Terra (ammesso che esista)!
- Vi sono numerose applicazioni dell'ossido di Alluminio: in emodialisi, in cementi per uso dentale, come abrasivo in paste dentifricie, come agente disperdente in additivi alimentari. È presente anche in alcuni preparati per uso topico come anti-acne.
- **Al_2O_3 LD50 >5.000 mg/kg peso corporeo nei ratti per via orale.**

Idrossido di Alluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$

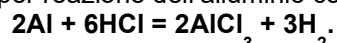
L'alluminio in acqua viene idrolizzato e forma l'idrossido di alluminio:



L'idrossido di alluminio trova ampia applicazione nei farmaci ed è presente nei prodotti antiacidi (Alu-cap, Gaviscon, Pepsamar, Maalox ecc.): reagisce nello stomaco per ridurre il valore di acidità e, quindi, il rischio di ulcere, bruciori e dispepsia. Precipitati di idrossido di alluminio sono utilizzati come coadiuvanti in alcuni vaccini, per prevenire la precipitazione di alcune proteine e il loro accumulo sulle pareti del flacone durante lo stoccaggio del preparato.

Cloruro di alluminio AlCl_3 -

Si ottiene per reazione dell'alluminio con l'acido cloridrico:

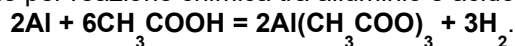


Anche il tricloruro di alluminio viene usato nella preparazione di farmaci utilizzati per via topica (epidermide), come astringente e antitraspirante. Viene usato nel trattamento di iperidrosi e bromidrosi plantare, plantare e ascellare, ma anche nel trattamento del piede d'atleta, per favorire, e di conseguenza aumentare, l'efficacia dei farmaci antifungini specifici (micosi).

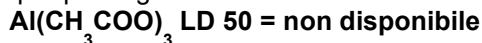
AlCl_3 LD50 = 3.311 mg/kg peso corporeo nei ratti per via orale

Alluminio acetato $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$

Si ottiene per reazione chimica tra alluminio e acido acetico:

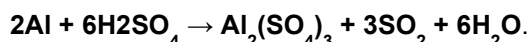


Vanta proprietà astringenti e antisettiche che si esplicano contro batteri, funghi (es. nel piede d'atleta) e anche virus (es. nel trattamento delle vescicole dell'Herpes Zoster); inoltre, può essere utilizzato per patologie eczematose o morsi di insetti.



Alluminio solfato $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Si ottiene per reazione tra l'alluminio e l'acido solforico:



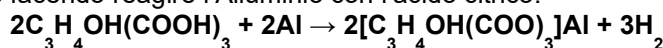
Usato in farmacologia come emostatico locale per coagulazione del sangue e costrizione dei capillari; antitraspirante, in quanto riduce la sudorazione per costrizione dei pori della superficie cutanea; anti-congestionante, per la riduzione dell'irrorazione sanguigna a livello delle mucose. È anche presente in additivi alimentari quali: E520 solfato di alluminio, E521 solfato di alluminio e sodio, E522 solfato di alluminio e potassio, E523 solfato di alluminio e ammonio.

Tutti i prodotti sopracitati sono composti di origine sintetica derivati dall'alluminio: si presentano sotto forma di cristalli trasparenti o polvere cristallina bianca, sono facilmente solubili in acqua e risultano insolubili in etanolo. Vengono usati per promuovere la precipitazione delle proteine, ad esempio durante il processo di produzione della birra. Contribuiscono inoltre a rafforzare la struttura dei vegetali durante la lavorazione. Possono essere contenuti in diversi alimenti, come ad esempio albume d'uovo in polvere, frutta e verdura candite e cristallizzate.



Alluminio citrato $\text{C}_6\text{H}_5\text{AlO}_7$

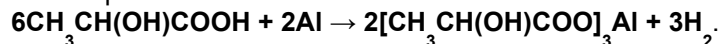
Si ottiene facendo reagire l'Alluminio con l'acido citrico:



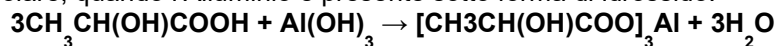
Come l'acetato, l'alluminio citrato ha proprietà astringenti e asettiche e viene somministrato per via topica. Diversi studi sulla **neurotossicità** sono stati eseguiti su ratti nelle prime settimane di vita, in particolare sul loro comportamento dopo assunzione orale costante di citrato di alluminio per diverse settimane, ma non ci sono ancora interpretazioni univoche circa i rischi associati.

Alluminio lattato $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{AlO}_9$ –

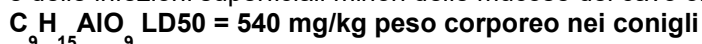
Si può formare per reazione tra Alluminio e acido lattico:



In particolare, quando l'Alluminio è presente sotto forma di idrossido:



Nei farmaci, il lattato di alluminio è utilizzato come principio attivo per il trattamento delle irritazioni e delle infezioni superficiali minori delle mucose del cavo oro-faringeo.



ALLUMINIO CONTENUTO NEGLI ALIMENTI

TABELLA III – Alluminio negli alimenti

Table 3 Aluminum in foodstuffs (mg/kg or mg/L). Modified from Stahl [16]

Product	n	Minimum ^a	Maximum ^b	Mean value ^c	Median value ^d
Dates	18	1.23	6.72	3.39	2.57
Pine nuts	9	12.0	38.6	26.1	23.8
Wheat	65	1	19	4	3
Baking mixes	37	1	737	51	6
Bread	107	1	14	3	2
Spelt	28	<BG	3.0	0.63	0.37
Loaf-shaped yeast fruit cakes	60	3	22	10	9
Fine pastries in aluminum trays	38	1	537	19	3
Salt pretzels and similar savory biscuits	185	2	218	13	4
Pasta	24	1	76	10	4
Herbal-teas	12	14	67	40	45
Cocoa powder	37	80	312	165	160
Chocolate	84	6	150	48	39
Confectioneries	115	1	184	17	8
Malt	50	1	12	7	7
Evaporated milk	49	0.08	0.66	0.290	0.205
Soft cheese	13	0.3	5.39	1.68	1.37
Harz cheese	22	0.15	0.78	0.400	0.438
Milk curd	53	0.03	1.73	0.224	0.109
Beer and mixed drinks containing beer, draught beer	237	0.4	4.2	0.5	0.4
Fruit juice and fruit juice drinks	59	0.4	47	3	1
Wine and fruit wine	65	0.4	15	2	1
Mineral water, spring water and table water	171	0.1	0.07	0.01	0.006
Ready-cooked meals in aluminum trays	31	1	13	3	1
Soups	16	1	15	5	3
Pork (canned)	8	0.76	1.35	1.23	1.08
Beef (canned)	6	0.52	1.1	0.634	0.669
Game	149	<BG	1.1	0.110	0.025
Herring (canned)	32	0.16	5.99	1.99	1.60
Crustaceans	45	0.07	40.0	4.47	2.54

n: number of samples tested

^a Minimum: lowest values measured in the sample series

^b Maximum: highest values measured in the sample series

^c Mean value: arithmetic means of all samples

^d Median value: median of all samples

L'alluminio e i suoi composti sono naturalmente presenti in tanti alimenti. Particolarmente ricchi dell'elemento sono il cacao, il tè, i datteri, alcuni formaggi, alcune verdure come le bietole. Quindi l'alluminio viene normalmente assunto nella dieta già ingerendo molti alimenti.

L'ALLUMINIO E I SUOI COMPOSTI UTILIZZATI COME ADDITIVI ALIMENTARI

Nella tabella IV sono riportati gli Additivi Alimentari autorizzati in Italia e negli USA

TABELLA IV – Additivi alimentari

Additivi Concessi in Italia	Additivi Concessi negli USA
In Italia, il Ministero della Salute considera sicuri i seguenti additivi alimentari: • E520 Solfato d'alluminio • E521 Solfato di alluminio e sodio • E522 Solfato di alluminio e potassio • E523 Solfato di alluminio e ammonio • E541 Fosfato acido di sodio e alluminio • E554 Silicato di sodio e alluminio • E555 Silicato di potassio e alluminio • E556 Silicato di calcio e alluminio • E559 Silicato di alluminio	Negli Stati Uniti, la "Food and Drug Administration" (FDA) considera generalmente sicuri (GRAS) i seguenti additivi alimentari: • Solfato di alluminio • Solfato di alluminio e ammonio • Solfato di alluminio e sodio • Silicato di calcio e alluminio • Stearato di alluminio • Fosfato acido di sodio e alluminio • Nicotinato di alluminio

LE RACCOMANDAZIONI DELL'EFSA SULL'ALLUMINIO NELLA DIETA

La "tossicologia" è la branca della farmacologia, il cui interesse si estende anche alla chimica, che studia sintomi, meccanismi e trattamenti degli avvelenamenti di persone e animali ad opera di droghe, veleni o farmaci

I tossicologi usano un motto che è alla base della Scienza: **"tutto è veleno, niente è veleno: dipende dalla dose"**.

Siccome l'esposizione dell'uomo verso l'alluminio e i suoi composti è elevata (abbiamo descritto in queste pagine la grande quantità di ossido nelle rocce della crosta terrestre, l'alluminio contenuto nei cibi, nei farmaci, negli additivi alimentari) l'EFSA si è preoccupata di stabilire un limite "prudenziale" per limitare l'assunzione di alluminio nella dieta scrivendo:

Safety of aluminium from dietary intake¹

Scientific Opinion of the Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Food Contact Materials (AFC)

(Question Nos EFSA-Q-2006-168 and EFSA-Q-2008-254)

Adopted on 22 May 2008

In questa opinione scientifica riporta testualmente:

Data la persistenza dell'alluminio nel corpo, il gruppo di esperti scientifici ha ritenuto appropriato stabilire un introito settimanale tollerabile (TWI) piuttosto che una dose giornaliera tollerabile e stabilito un **TWI di 1 mg / kg di peso corporeo / settimana.**

Ciò significa che ad una persona adulta, con peso corporeo di 60 Kg, viene suggerito di non superare nell'assunzione con gli alimenti più di 60 mg Al/settimana.

MIGRAZIONE DELL'ALLUMINIO A CONTATTO CON ALIMENTI VALUTATO SU FOLIO SOTTILE E VASCHETTE IN ALLUMINIO

Finalità dei test di migrazione dell'alluminio negli alimenti

L'esigenza di disporre di nuovi dati scientifici sul comportamento di interazione fra alluminio ed alimento ha spinto due aziende, leader di settore nella produzione di vaschette in alluminio e foglio di alluminio per packaging alimentare a sponsorizzare uno studio mirato sull'argomento.

Si tratta della Carcano Antonio SpA - con Stabilimenti a Delebio (SO) e Mandello del Lario (LC) - che produce imballaggi di alluminio e del gruppo Laminazione Sottile SpA - con Stabilimenti a S. Marco Evangelista (CE); due aziende la Italcoat e la Contital in Pignataro Maggiore (CE) e la I2R a Telford (UK) - leader europeo nella produzione di laminati per vaschette e di contenitori monouso in alluminio.

Lo studio è stato commissionato ad un laboratorio chimico accreditato (Neutron - Accredia secondo standard UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005)

Il presente lavoro, non ha la presunzione di essere esaustivo su un argomento tanto complesso. Tuttavia, ci interessava comprendere qual è la quota, il contributo, *in termini di migrazione di alluminio metallico negli alimenti*, proveniente dagli imballaggi, analizzando gli alimenti dopo l'utilizzo, come farebbe una casalinga: **cucinando o conservando cibi in vaschette e fogli di alluminio.**

Test sulle vaschette di alluminio

Per l'effettuazione dei test sono state utilizzate ~~delle~~ vaschette di alluminio in lega AA8006 - lega molto utilizzata nel settore perché rappresenta un buon compromesso tra la "rigidità richiesta alla vaschetta" e la sua "formabilità" - prelevate dalla produzione standard della Contital di Pignataro Maggiore - azienda del gruppo Laminazione Sottile.

Nella scelta degli alimenti si sono privilegiati piatti tipici della cucina italiana : lasagne, pollo con contorno di patate, filetto di pesce

Le cotture sono state realizzate in forni tradizionali alle seguenti condizioni:

- Lasagne 180°C per 30 minuti
- Pollo con patate 200°C per 60 minuti
- Filetto di pesce 180°C per 25 minuti

Tempo di raffreddamento per tutte e tre le pietanze: 40 minuti

Il laboratorio, scelto per l'effettuazione dei test, ha provveduto ad effettuare i cosiddetti "bianchi" : cotture degli alimenti in esame effettuate in contenitori di ceramica allo scopo di misurare i quantitativi di alluminio già presenti nei cibi prima del contatto con la vaschetta.

I valori ottenuti sono stati sottratti da quelli misurati negli alimenti dopo cottura nelle vaschette di alluminio.

La tabella V riporta, in sintesi, i risultati dei test.

Test sul foglio di alluminio

Questi test sono stati effettuati utilizzando foglio di alluminio di 0,030 mm in lega AA8079 di produzione della Carcano Antonio S.p.A.

Gli alimenti sono stati scelti fra quelli più comunemente avvolti in foglio di alluminio per la loro conservazione : Panino con hot-dog, Formaggio a pasta semidura, Speck affettato, Melanzane alla parmigiana, Cioccolato fondente extra, Cioccolato bianco con nocciole

Le modalità di conservazione sono state le seguenti:

- Hot Dog 40°C per 24 ore
- Formaggio 5°C per 3 giorni
- 5°C per 10 giorni
- Speck affettato 5°C per 3 giorni
- Cioccolato fondente extra 20 °C per 10 giorni
- Cioccolato bianco con nocciole 20 °C per 10 giorni
- Parmigiana di melanzane Cottura in forno tradizionale

Anche in questo caso sono state effettuate analisi su ciascun prodotto prima di essere messo a contatto con il foglio per determinare la quantità di alluminio metallico già presente negli alimenti.

La tabella VI riporta, in sintesi, i risultati dei test.

Risultati dei test di migrazione sugli alimenti

Tabella V – Test di migrazione su vaschette nude di alluminio lega AA8006

Prove su vaschette nude											
N° Campione	Data Report	Descrizione Campione	Condizioni Analisi (*)	Descrizione Analisi	Risultato	Unità di misura	Delta	Limite di Quantific.	Tecnica analitica	Alimento a contatto con Al	Data inizio Analisi
11C10298	28/03/2011	LASAGNE DOPO COTTURA (BIANCO)	PRIMA DEL CONTATTO CON VASCHETTA DI ALLUMINIO	RICERCA DI METALLI E NON METALLI IN ICP Alluminio come Al	2,03	mg/kg		0,005	ICP-MS	PRIMI PIATTI PRONTI	22/03/2011
11C10297	28/03/2011	LASAGNE DOPO COTTURA IN VASCHETTA DI ALLUMINIO	DOPO IL CONTATTO CON VASCHETTA DI ALLUMINIO T=180°C Tempo = 30 min		2,32	mg/kg	0,290	0,005	ICP-MS	PRIMI PIATTI PRONTI	22/03/2011
11C10300	28/03/2011	POLLO E PATATE DOPO COTTURA (BIANCO)	PRIMA DEL CONTATTO CON VASCHETTA DI ALLUMINIO		0,084	mg/kg		0,005	ICP-MS	SECONDI PIATTI PRONTI	22/03/2011
11C10299	28/03/2011	POLLO E PATATE DOPO COTTURA IN VASCHETTA DI ALLUMINIO	DOPO IL CONTATTO CON VASCHETTA DI ALLUMINIO T=200°C Tempo = 60 min		0,252	mg/kg	0,168	0,005	ICP-MS	SECONDI PIATTI PRONTI	22/03/2011
11C10302	28/03/2011	FILETTO DI PESCE DOPO COTTURA (BIANCO)	PRIMA DEL CONTATTO CON VASCHETTA DI ALLUMINIO		0,097	mg/kg		0,005	ICP-MS	SECONDI PIATTI PRONTI	22/03/2011
11C10301	28/03/2011	FILETTO DI PESCE DOPO COTTURA IN VASCHETTA DI ALLUMINIO	DOPO IL CONTATTO CON VASCHETTA DI ALLUMINIO T=180°C Tempo = 25 min		0,149	mg/kg	0,052	0,005	ICP-MS	SECONDI PIATTI PRONTI	22/03/2011

(*) Per ogni tipologia di alimento, la cottura in alluminio stata eseguita in contemporanea con la cottura del campione bianco (effettuata su ceramica per filetto e pollo e su cartoncino rivestito per le lasagne).
Al termine della cottura, gli alimenti sono stati mantenuti nei vassoi sino a raffreddamento (circa 40 minuti).

Tabella VI - Test di migrazione su foglio sottile di alluminio lega AA8079

N° Campione	Data Report	Descrizione Campione	Condizioni Analisi	Descrizione e Analisi	Risultato	Unità di misura	Delta	Limite di Quantific	Tecnica analitica	Alimento a contatto con Al	Data inizio Analisi
11C07786	24/03/2011	CAMPIONE N° 1 - HOT DOG	PRIMA DEL CONTATTO CON FOGLIO DI ALLUMINIO	RICERCA DI METALLI E NON METALLI IN ICP Alluminio come Al	0,622	mg/kg		0,005	ICP-MS	HOT DOG	15/03/2011
11C08566	24/03/2011	HOT DOG "CAMPIONE 1" - ANALISI ESEGUITE DOPO IL CONTATTO CON FOGLIO DI ALLUMINIO A 40°C PER 24 ORE	DOPO IL CONTATTO CON FOGLIO DI ALLUMINIO A 40°C PER 24 ORE		2,130	mg/kg	1,508	0,005	ICP-MS	HOT DOG	18/03/2011
11C07787	24/03/2011	CAMPIONE N° 2 - PROVOLONE	PRIMA DEL CONTATTO CON FOGLIO DI ALLUMINIO		0,144	mg/kg		0,005	ICP-MS	PROVOLONE	15/03/2011
11C09445	24/03/2011	SPICCHIO DI FORMAGGIO (PROVOLONE) - ANALISI ESEGUITE DOPO CONTATTO CON FOGLIO DI ALLUMINIO	DOPO CONTATTO CON FOGLIO DI ALLUMINIO A 5° C PER 3 GIORNI		0,673	mg/kg	0,529	0,005	ICP-MS	PROVOLONE	21/03/2011
11C13074	29/03/2011	SPICCHIO DI FORMAGGIO (PROVOLONE) - ANALISI ESEGUITE DOPO CONTATTO CON FOGLIO DI ALLUMINIO	DOPO CONTATTO CON FOGLIO DI ALLUMINIO A 5° C PER 10 GIORNI		0,286	mg/kg	0,142	0,005	ICP-MS	PROVOLONE	25/03/2011
11C07788	24/03/2011	CAMPIONE N° 3 - SPECK AFFETTATO	PRIMA DEL CONTATTO CON FOGLIO DI ALLUMINIO		0,382	mg/kg		0,005	ICP-MS	SPECK	15/03/2011
11C09446	24/03/2011	SPECK AFFETTATO - ANALISI ESEGUITE DOPO CONTATTO CON FOGLIO DI ALLUMINIO A 5° C PER 3 GIORNI	DOPO CONTATTO CON FOGLIO DI ALLUMINIO A 5° C PER 3 GIORNI		2,100	mg/kg	1,718	0,005	ICP-MS	SPECK	21/03/2011
11C11336	29/03/2011	TAVOLETTA CIOCCOLATO FONDENTE EXTRA	PRIMA DEL CONTATTO CON FOGLIO DI ALLUMINIO		5,970	mg/kg		0,005	ICP-MS	CIOCCOLATO FONDENTE	23/03/2011
		TAVOLETTA CIOCCOLATO FONDENTE EXTRA	DOPO CONTATTO CON FOGLIO DI ALLUMINIO A 20° C PER 10 GIORNI		7,460	mg/kg	1,490	0,005	ICP-MS	CIOCCOLATO FONDENTE	
11C11337	29/03/2011	TAVOLETTA CIOCCOLATO BIANCO CON NOCCIOLE	PRIMA DEL CONTATTO CON FOGLIO DI ALLUMINIO		0,225	mg/kg		0,005	ICP-MS	CIOCCOLATO BIANCO CON NOCCIOLE	23/03/2011
		TAVOLETTA CIOCCOLATO BIANCO CON NOCCIOLE	DOPO CONTATTO CON FOGLIO DI ALLUMINIO A 20° C PER 10 GIORNI		0,490	mg/kg	0,265	0,005	ICP-MS	CIOCCOLATO BIANCO CON NOCCIOLE	
11C13826	31/03/2011	MELANZANE ALLA PARMIGIANA	PRIMA DEL CONTATTO CON FOGLIO DI ALLUMINIO		1,230	mg/kg		0,005	ICP-MS	MELANZANE ALLA PARMIGIANA	28/03/2011

11C13825	31/03/2011	MELANZANE ALLA PARMIGIANA	DOPO CONTATTO CON FOGLIO DI ALLUMINIO COTTURA	3,160	mg/kg	1,930	0,005	ICP-MS	MELANZANE ALLA PARMIGIANA
----------	------------	---------------------------	---	-------	-------	-------	-------	--------	---------------------------

Ipotesi di dieta e calcolo dell'alluminio ingerito settimanalmente

a) Vaschette

Per i prodotti sottoposti a cottura nelle vaschette si è misurato un apporto in alluminio, derivante dal contenitore, di soli 0,29 mg/Kg di lasagna; 0,168 mg/Kg pollo con patate; 0,052 mg/Kg di filetto di pesce. Se un individuo mangiasse sempre in vaschette di alluminio, sempre porzioni da pranzo e a cena; mangiando due volte al giorno il primo piatto (lasagna) ed un diverso secondo a pranzo e a cena (ipotizzando una volta carne e una volta pesce) per tutti i giorni della settimana, l'apporto dovuto all'utilizzo del contenitore sarebbe pari a 0,56 mg Al/settimana.

Un'alimentazione di questo tipo ha un apporto calorico di 2.000/2500 Kcal/giorno quindi abbastanza corretta in popolazioni agiate e, normalmente, in leggero sovrappeso.

Per un soggetto di 60 Kg, ove l'EFSA **precauzionalmente** suggerisce di non superare i 60 mg/settimana, l'apporto massimo, derivante da un utilizzo costante di vaschette in alluminio, sarebbe di circa lo 0,9%.

b) foglio di alluminio

Aggiungiamo alla dieta giornaliera sopra indicata i seguenti alimenti:

1 Hot Dog di 100g conservato per 24 ore in foglio di alluminio ca 250 K cal
 100 g di provolone conservati 3gg in frigo avvolto in foglio di alluminio ca 370 K cal
 100 g di provolone conservati 10 gg in frigo avvolti in foglio di alluminio ca 370 K cal
 100 g di speck affettato conservato per 3 gg in frigo in foglio di alluminio ca 300 K cal
 100g parmigiana di melanzane cotta a cartoccio nel foglio di alluminio ca 500 K cal

(altre ca 1790 K cal + 2500 Kcal = tot. 4.290 k cal/giorno): siamo in condizioni di sovra alimentazione.

L'ulteriore contributo offerto dall'utilizzo del foglio di alluminio sarebbe ca 1,78 mg/ settimana che, aggiunti a quelli delle vaschette, raggiungono i 2,34 mg/settimana, ossia circa il 3,9 % dei 60 mg/settimana consigliati dall'EFSA.

Calcoliamo ora il quantitativo di alluminio totale ingerito, sommando le quantità contenute nei diversi alimenti e il quantitativo derivante dagli imballaggi (sempre nell'ipotesi di porzioni da 100g).

La quantità totale di alluminio ingerita risulta pari a ca 5,7 mg/settimana, quindi valori minori del 10% rispetto alla dosi precauzionalmente raccomandate dall' EFSA.

In Tabella VII sono riassunti i calcoli.

Tabella VII - mg settimanali assorbibili nella dieta ipotizzata

Alimento	mg Al settimana da packaging	Mg Al settimana nell'alimento	mg Al Totali per alimento a
----------	------------------------------	-------------------------------	-----------------------------

			settimana
Lasagna (2x100 g/giorno)	0,406	1,421	1,827
Pollo con patate (100 g/giorno)	0,117	0,0588	0,1758
Filetto di pesce (100 g/giorno)	0,0364	0,0679	0,1043
Parmigiana melanzane (100g/giorno)	0,1351	0,861	0,9961
Hot Dog (100 g/giorno)	1,0556	0,4354	1,5414
Formaggio 1 (100 g/giorno)	0,3703	0,1008	0,4711
Formaggio 2 (100 g/giorno)	0,0994	0,1008	0,2002
Speck affettati (100 g/giorno)	0,1203	0,2674	0,3877
TOTALE	2,3401	3,3131	5,7036

Dalla sperimentazione effettuata, riproducendo le condizioni di cottura e/o conservazione normalmente utilizzate dai consumatori nella pratica quotidiana, si è potuto constatare che il quantitativo di alluminio metallico che migra dall'imballaggio all'alimento, è davvero molto basso, valutabile tra 2 e 3 mg Al/settimana.

Pur sommando l'alluminio già presente negli alimenti, i valori che si raggiungono sono decisamente più bassi di quelli raccomandati dall'EFSA.

E' necessario sottolineare che l'ipotesi fatta nel presente studio prevede l'esclusivo utilizzo di contenitori e fogli in leghe di alluminio nel cucinare e conservare i cibi e l'uso di una dieta estremamente iper-calorica (>4.000 Kcal/giorno).

Sulla base di queste premesse, il contributo totale di alluminio metallico (quantità contenute negli alimenti più quantità cedute dagli imballi) è stato valutato in 5,7 mg /settimana: assolutamente al di sotto del valore raccomandato dall'EFSA (meno del 10%, ipotizzando un soggetto di peso corporeo pari a 60 Kg).

Sulla base di diversi studi medici e tossicologici si consiglia, esclusivamente a persone dializzate o con gravi insufficienza renale, di non eccedere nell'utilizzo di imballaggi di alluminio (alcuni farmaci somministrati ai dializzati contengono alluminio e si potrebbe accumulare in alcuni organi).

Per la popolazione sana (si valuta che più del 95% dell'alluminio ingerito venga smaltito per vie renali) non vi è alcuna controindicazione all'utilizzo di oggetti in alluminio e sue leghe in cucina, ove per praticità, ma anche per igiene e sicurezza, l'alluminio resta tra i materiali più adatti per la cottura e la conservazione di molti cibi.

La raccomandazione per i consumatori è quella di non tenere a contatto per tempi lunghi (> 24 ore, soprattutto a temperature non refrigerate) cibi molto salati e molto acidi (come i produttori e/o distributori di imballaggi in alluminio indicano in etichetta in ottemperanza al Decreto Ministeriale 76 del 18.04.2007).

Si ricorda che a livello di Comunità Europea l'utilizzo dell'alluminio negli imballaggi non è normato, mentre in Italia è stato pubblicato il D.M. 76 del 18 aprile 2007 : 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 l'unico Regolamento specifico per gli imballaggi in alluminio e sue leghe destinate al contatto con alimenti ce l'ha l'Italia, che ha ritenuto disciplinare con un Decreto Ministeriale nazionale.

LA VERNICIATURA COME PROTEZIONE ALLA CORROSIONE DELLE VASCHETTE IN ALLUMINIO

La progettazione di un packaging per alimenti è una fase importante che deve essere fatta partendo dalla raccolta delle seguenti informazioni:

- **Forma del contenitore e tecnica di formatura** (imbutitura, trafilatura, ecc.)
- **pH e concentrazione salina dell'alimento**
- **Shelf Life del prodotto**
- **Ciclo di riempimento** (temperatura, processi speciali quali grillage, sterilizzazione, pastorizzazione, ciclo di congelamento ecc...)
- **Sistema di chiusura del coperchio** (aggraffatura meccanica, termosaldatura, ecc..)
- **Condizioni di stoccaggio** (scaffale, banco frigo, surgelato ecc.)

Bisogna quindi:

- **Scelta della lega metallica**
- **Scelte del trattamento chimico di conversione chimica**
- **Scelta del rivestimento a contatto con l'alimento**

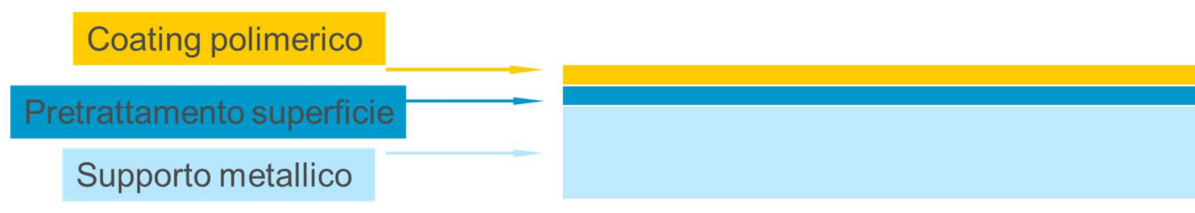


Fig. 24 – Stratigrafia di un supporto metallico (alluminio e use leghe) protetto con trattamento chimico di superficie e rivestimento polimerico

Corrosione: principi fondamentali

Per migliorare la resistenza a corrosione, in molti casi, i laminati di alluminio vengono rivestiti con polimeri. Tuttavia la protezione affidata unicamente ai rivestimenti polimerici è limitata da due fattori:

- non perfetta aderenza del film alla superficie metallica
- diffusione della corrosione al di sotto del film polimerico e conseguente distacco dello stesso.

Per ovviare a tali restrizioni si utilizzano trattamenti superficiali, che possono essere di natura chimica o elettrochimica.

Le principali forme di corrosione, che possono interessare l'alluminio e le sue leghe a contatto con agenti atmosferici, sostanze chimiche e alimentari, sono le seguenti:

- **corrosione generalizzata**
- **corrosione per vaiolatura (pitting)**
- **corrosione esfoliante.**

E' detta **generalizzata** la corrosione, che interessa tutta la superficie metallica o ampia parte di essa. Il meccanismo alla base della corrosione generalizzata prevede la sostanziale coincidenza delle aree anodiche e catodiche, interessando sistemi metallo-ambiente allo stato attivo.

Questo tipo di corrosione è la meno insidiosa in quanto, generalmente, ha un'evoluzione prevedibile e la cinetica del processo, che si traduce in una riduzione di spessore, è piuttosto lenta.

Il **pitting** è un tipo di corrosione localizzato, che produce cavità (pit) di diametro in genere inferiore a qualche millimetro.

L'attacco per pitting è caratteristico di materiali attivo-passivi, ossia dei metalli, come l'alluminio, che si ricoprono di un film passivo in presenza di ambienti ossidanti e di un elettrolita aggressivo.

Il pericolo di tale fenomeno di degrado è correlato alla possibilità di perforazione completa della parete metallica. A rendere ancora più pericoloso questo tipo di attacco contribuiscono:

- la natura statistica del suo innesco: conduce ad una localizzazione del fenomeno non sempre identificabile a priori
- caratteristica puntiforme del processo:
 - la sua presenza può essere facilmente mascherata da depositi di varia natura e sfuggire ad una attenta ispezione fino al momento in cui produce danni irreparabili.

La corrosione **esfoliante**, infine, rappresenta un comune attacco corrosivo che avviene lungo percorsi preferenziali, determinati dalla presenza di precipitati nel metallo e spesso lungo i bordi di grano (corrosione intergranulare).

Al fine di investigare la suscettibilità dell'alluminio e delle sue leghe ad attacchi corrosivi è possibile effettuare test di natura elettrochimica. Si tratta di misure attraverso le quali, in tempi brevi, è possibile ottenere informazioni sul comportamento a corrosione della lega in qualsiasi ambiente corrosivo. Inoltre permettono di ottenere informazioni non solo sul metallo tal quale, ma anche su eventuali pretrattamenti e vernici che rivestono il substrato metallico.

Per l'attivazione del processo di corrosione umida di una superficie metallica, è necessaria la presenza all'interfase rivestimento di **acqua**, l'**elettrolita** ed **ossigeno**, che devono pertanto diffondere attraverso il rivestimento protettivo.

La permeabilità della resina all'acqua, all'ossigeno ed all'elettrolita sono dunque tra i parametri che governano la capacità del rivestimento di proteggere il metallo.

La valutazione della resistenza a corrosione dei laminati metallici viene, nella pratica industriale, valutata con test di corrosione accelerata ove i campioni sono esposti, in condizioni normalizzate, a contatto con soluzioni nebulizzate aggressive. Le prove più comuni sono la nebbia salina neutra (NSS – ASTM B117-11); la nebbia salina acetica (AASS – ASTM B287-74); la nebbia salina cuproacetica (CASS – ASTM B368-09); Il test Kesternich (ASTM G 87-02). Tutte queste prove hanno lo svantaggio di essere prove con tempi lunghi e offrono risultati visivi, cioè valutabili in base al danno subito per corrosione dal campione.

I test elettrochimici hanno il vantaggio della breve durata e i risultati sono espressi in termini numerici.

Inoltre, utilizzando tali tecniche è possibile, attraverso un'oculata ed esperta interpretazione dei dati, comprendere, specie quando si analizzano sistemi composti da supporto metallico/pretrattamento chimico di superficie/rivestimento polimerico, comprendere i punti di debolezza e vulnerabilità e correggerli (esempio: porosità eccessiva del polimero, bassa adesione al supporto, pretrattamento poco reattivo e poco protettivo, lega metallica molto corrodibile a causa grandi diversità dei potenziali elettrochimici tra i diversi elementi di alligazione, altro).

Cercheremo qui di descrivere, in maniera semplice, alcune prove elettrochimiche, che possono essere utilizzate.

Di seguito vengono illustrate le principali tecniche di indagine elettrochimica:

- test di polarizzazione potenziodinamica
- test di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)
- test di capacità
- test di delaminazione catodica.

MISURE DI POLARIZZAZIONE POTENZIODINAMICA

Si tratta delle più classiche misure elettrochimiche condotte in corrente continua (DC), a cui si ricorre per la caratterizzazione e classificazione dei materiali metallici. Queste consentono di ottenere le cosiddette **curve di polarizzazione potenziodinamica**, attraverso le quali è possibile descrivere il comportamento del materiale in oggetto.

Dall'analisi delle curve potenziodinamiche si possono dedurre diverse informazioni sulla natura e sull'entità dei fenomeni in corso quali:

- **passivazione**
- **pitting**
- **stima della velocità di corrosione** del materiale nell'ambiente aggressivo.

Al metallo immerso nella soluzione di prova viene applicato un certo potenziale, che polarizza l'interfaccia metallo-soluzione e genera correnti di ossidazione (anodiche, definite positive) o di riduzione (catodiche, definite negative), a seconda che sia rispettivamente maggiore o minore rispetto al potenziale di equilibrio del metallo considerato (potenziale di libera corrosione, E_{eq}).

Si fa variare il potenziale con un andamento a rampa, che parte dal potenziale di libera corrosione: per valori del potenziale superiori rispetto a E_{eq} le correnti scambiate dal metallo con l'ambiente saranno anodiche; per valori di potenziale inferiori a E_{eq} le correnti saranno catodiche.

Le caratteristiche potenziale-corrente così ottenute vengono rispettivamente definite curva caratteristica anodica e catodica e dalla loro combinazione si ottiene la curva di polarizzazione completa.

Tali curve sono rappresentate con il potenziale (riferito ad un elettrodo a potenziale noto) sull'asse delle ordinate e il logaritmo decimale del valore assoluto delle correnti sull'asse delle ascisse.

Il **ramo anodico** descrive la velocità dei processi di ossidazione, i quali rappresentano la vera e propria cinetica di dissoluzione del metallo. Lo spostamento del ramo anodico verso valori di densità di corrente più bassi è indice di una velocità di corrosione più bassa e quindi di una maggior protezione dalla corrosione.

La caratteristica anodica per le leghe di alluminio presenta una riduzione di pendenza in corrispondenza del potenziale di pitting accompagnata da un incremento delle correnti anodiche di alcuni ordini di grandezza: il metallo passa da una condizione in cui risulta immune a corrosione, perché protetto dallo strato di ossido, ad una condizione in cui uno o più *pit* si formano e si propagano.

Pertanto, la suscettibilità a corrosione localizzata di una lega viene solitamente caratterizzata attraverso il suo potenziale di *pitting*: maggiore è il valore di tale potenziale, maggiore è la resistenza della lega alla corrosione. Nel momento in cui il metallo viene testato in condizioni di aerazione, questa transizione non è più visibile in maniera particolarmente netta (fig.25) in quanto l'ossigeno disciolto in soluzione è in grado di portare il valore del potenziale di libera corrosione, E_{eq} , a valori prossimi a quelli del potenziale di *pitting*. Per quanto detto, quindi, in condizioni di aerazione E_{eq} è, in qualche modo, una misura indiretta del potenziale di *pitting*.

In test di polarizzazione in soluzione deaerata la rimozione dell'ossigeno, mediante flusso costante di inerte, provoca un abbattimento del potenziale di libera corrosione e in tal caso l'insorgere del *pitting* è chiaramente visibile a causa di una brusca diminuzione della pendenza della curva potenziale-densità di corrente (fig.26)

Il **ramo catodico**, invece, descrive la velocità dei processi di riduzione sulla superficie del metallo, ove tali processi rappresentano la forza termodinamica spingente dei fenomeni corrosivi. Uno spostamento del ramo catodico verso valori di densità di corrente più bassi è indice

di un rallentamento del processo di corrosione. A tal proposito è importante sottolineare che la velocità con cui una lega di alluminio si degrada dipende, oltre che dalla sua suscettibilità intrinseca alla dissoluzione (potenziale di pitting), anche dalla capacità di ridurre ossigeno o altri agenti riducenti. Le correnti catodiche misurate sul metallo in presenza di ossigeno rappresentano proprio tale caratteristica: maggiori sono tali correnti, maggiore è la forza spingente per i processi corrosivi sul metallo.

Attraverso l'analisi delle curve di polarizzazione è possibile, inoltre, ottenere una stima della velocità del processo corrosivo in atto: il valore in ascissa del punto di intersezione delle rette ottenute per estrapolazione della parte rettilinea

(rette di Tafel) delle due curve anodica e catodica al potenziale di corrosione, è pari ad **icorr** (corrente di corrosione), che rappresenta una stima della velocità di corrosione.

Per quanto detto misure di polarizzazione potenziodinamica rappresentano un

potente strumento di indagine per la valutazione dei fenomeni elettrochimici, che si verificano sulle superfici metalliche

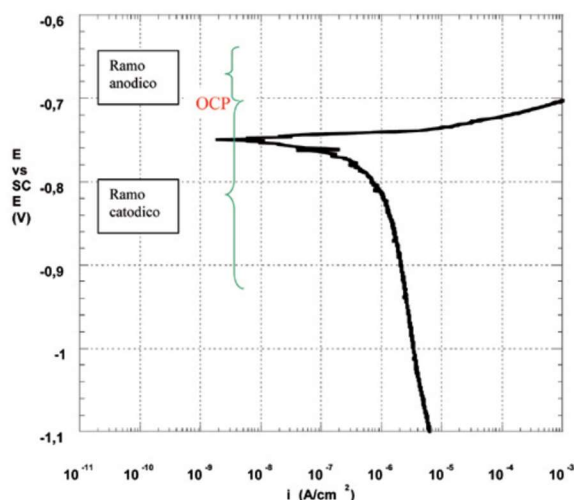


Fig.25 - Esempio di curva di polarizzazione Potenziodinamica per una lega di alluminio in condizioni aerate in soluzione al 3,5% in peso di NaCl.

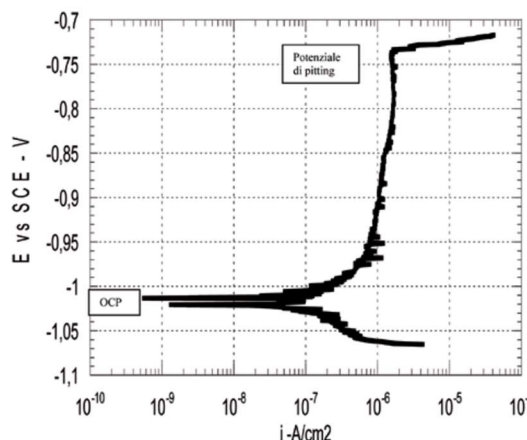


Fig.26 – Esempio di curva di polarizzazione Potenziodinamica per una lega di alluminio in condizioni disaerate in soluzione al 3.5% in peso di NaCl

MISURE DI SPETTROSCOPIA DI IMPEDENZA ELETTRICITA' (EIS)

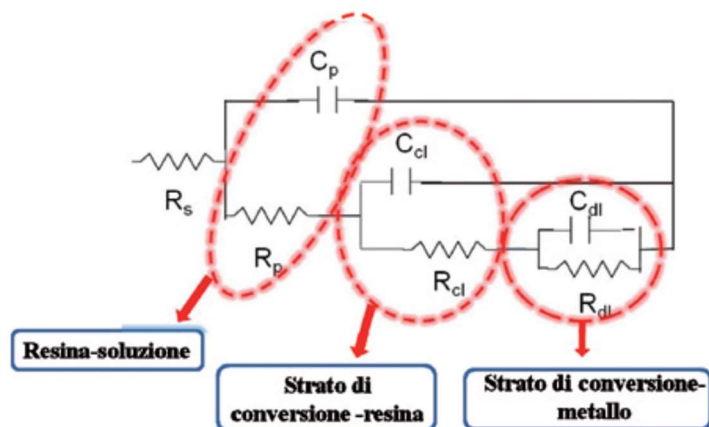
La spettroscopia di impedenza è una tecnica elettrochimica in frequenza alternata (AC), che consente di ottenere informazioni sul sistema substrato metallico- strato di conversione-film polimerico.

Tale test prevede la perturbazione del sistema attraverso un segnale sinusoidale di tensione, rispetto all'OCP, e si valuta la risposta in corrente in un range di frequenza generalmente compreso tra 10^5 e 10^{-2} Hz. Questo segnale sinusoidale permette la circolazione di densità di corrente elettriche anodiche e catodiche, i cui valori saranno tanto più elevati quanto più piccole sono le superfici interessate.

In particolare attraverso l'analisi del modulo di impedenza e dell'angolo di fase, in funzione della frequenza (diagrammi di Bode), è possibile ottenere le seguenti informazioni:

- difettosità del rivestimento organico
- progresso del fenomeno di corrosione
- funzionalità dello strato di conversione.

Il sistema substrato metallico-strato di conversione-resina polimerica può essere correlato ad un circuito elettrico equivalente, ove ciascuna interfaccia è associata ad un parallelo RC, come riportato in fig.27.



R_s : resistenza della soluzione

• Parallelo $R_p C_p$: interfaccia resina-soluzione

• Parallelo $R_{cl} C_{cl}$: interfaccia resina-pretrattamento

• Parallelo $R_{dl} C_{dl}$: interfaccia pretrattamento-metallo

Fig.- 27 **Circuito elettrico equivalente associato al sistema metallo base- strato di conversione-resina polimerica.**

Come è noto a ciascuno dei tre paralleli RC è possibile associare una costante di tempo: ad alte frequenze si osserva la costante di tempo τ_1 relativa al parallelo R_pC_p ; a frequenze intermedie si osserva la costante di tempo τ_2 , relativa al parallelo $CCCRC$, ed infine a basse frequenze si osserva la costante di tempo τ_3 , relativa al parallelo $CdlRdl$. Tali costanti di tempo corrispondono, nel diagramma del modulo di impedenza, ad una variazione di pendenza e nel diagramma dell'angolo di fase ad un cambiamento di curvatura. Per meglio comprendere quanto detto è possibile fare riferimento, a titolo d'esempio, ai diagrammi riportati nella fig.28.

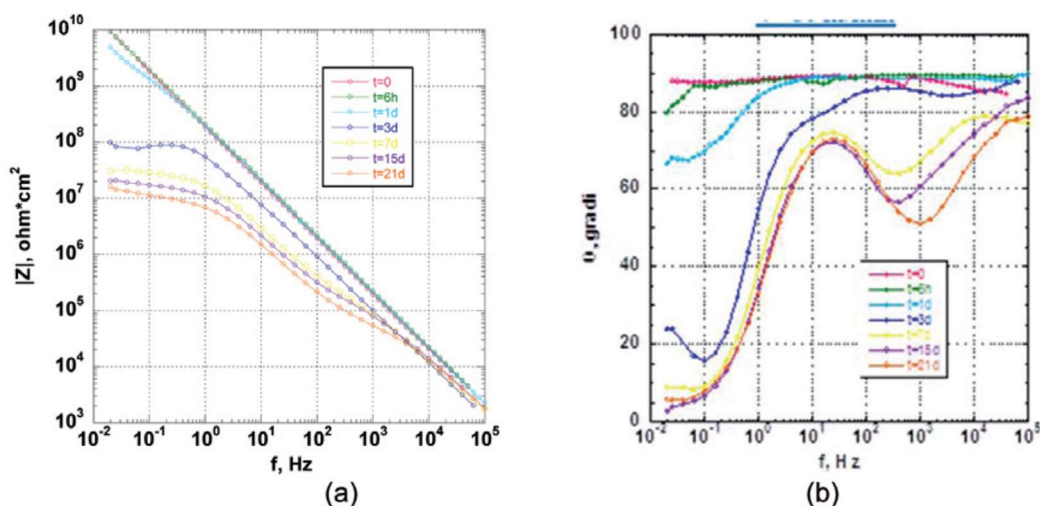


Fig. 28 - **Diagrammi di Bode: (a) modulo di impedenza (b) angolo di fase in funzione della frequenza.**

Nei tempi $t=0$ e $t=6$ h l'angolo di fase si mantiene costante su di un valore prossimo a 90° e il modulo $|Z|$ ha una pendenza costante pari a -1 in tutto il range di frequenze analizzato. Quanto osservato suggerisce l'omogeneità del rivestimento, che è tale da comportare unicamente l'assorbimento di molecole d'acqua; non sono presenti difetti tali da consentire l'accesso e la penetrazione di elettroliti.

Come visibile in fig. 28b in corrispondenza del terzo giorno si osserva alle alte frequenze un cambiamento di curvatura correlato alla prima costante di tempo τ_1 : la resina sta degradando.

Procedendo verso frequenze inferiori si osservano le altre due costanti di tempo associate rispettivamente alle interfacce resina-pretrattamento e pretrattamento-substrato metallico: gli elettroliti hanno attraversato il film polimerico e sono giunti in corrispondenza dello strato di conversione alla base del quale, avendo raggiunto il metallo, sta avvenendo il processo di corrosione. Gli ioni Al^{3+} si legano all'elettrolita dando luogo a prodotti di corrosione solubili, che non sono in grado di saturare le porosità del film.

Il processo di corrosione prosegue nei giorni successivi come visibile dall'andamento del modulo dell'impedenza, il quale decade nel tempo senza mai avere una ripresa.

Un'ulteriore osservazione va fatta, in relazione all'andamento dei moduli dell'impedenza, in particolare in relazione a:

- valore del modulo dello $|Z|$ in corrispondenza delle basse frequenze: quanto più è elevato, maggiore è la resistenza a corrosione del sistema.
- ampiezza del range entro cui spazia il valore del modulo alle basse frequenze: è possibile associare ad un più ampio intervallo di oscillazione un processo di degradazione di maggiore entità.

CONCLUSIONI CIRCA I TESTS ELETTROCHIMICI

I tests elettrochimici consentono di:

1. Scegliere la lega adatta, meno sensibile alla corrosione.
2. Valutare il grado di protezione di un pretrattamento di superficie.
3. Valutare, in tempi di prova ridotti, il grado di protezione di un rivestimento.

4. **Valutare “numericamente” i fenomeni di corrosione**
5. **Usare soluzioni acquose che simulano pH e salinità dell'alimento**
6. **Comprendere quale componente del sistema è da migliorare e consente di orientare le condizioni di processo.**

Riferimenti Bibliografici:

- [1] P. Dumas, J. Dubarry-Barbe, D. Rivière, Yves Levy, J. Corset - “Growth of thin alumina film on aluminium at room temperature: a kinetic and spectroscopy study by surface plasmon excitation”, Journal de Physique Colloques, 1983
- [2] E. Deltombe, M. Pourbaix – “Comportement électrochimique de l'aluminium. Diagrammes d'équilibres tension-pH du système Al-H₂O à 25 °C”, Rapport technique R.T. 42 of CEBELCOR, December 1955
- [4] Decreto Ministeriale n. 76 del 18.04.2007 - “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.”
- [5] F. W. Clarke – “Data of Geochemistry”, 1908
- [6] ANSES - Second French Total Diet Study (TDS 2), Report 1: “Inorganic contaminants, minerals, persistent organic pollutants, mycotoxins and phytoestrogens”, Expert Report, June 2011
- [7] Sinagra C., Bonacina R. - “Vaschette e foglio di alluminio per l'imballaggio alimentare”, Italia Imballaggio 10/14
- [8] EFSA - “Safety of Aluminium from dietary intake: Scientific Opinion of the Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Food Contact Materials (AFC)”, EFSA Journal 2008 754, 1.34
- [9] Institut Nehring – Stellungahme – Bfr-Untersuchung zun Ubergang von Aluminium aus Menuscalen auf Lebensmittel – 10 Juni 2017 – Ref. NENE04-67 – Dr. Ulrich Nehering
- [10] Regolamento CE n. 2023/2006 del 22.12.2006 sulle buone pratiche di fabbricazione dei materiali e degli oggetti destinati a venire a contatto con prodotti alimentari
- [11] Per le caratteristiche organolettiche regolamento Europeo 1935/2004 del 27/10/2004.
- [12] Caratteristiche lubrificanti - sostanze potenzialmente allergeniche Allegato III bis della Direttiva 2003/89/CE.
- [13] R.Zocchi C.Sinagra – Fenomeni di attrito ed usura durante la laminazione dell'Alluminio – Lamiera Ottobre 1990 pag. 132-139.
- [14] C.Sinagra A.Castelli F.Petti - Alluminio in cucina: Igiene e Qualità – Alluminio e Leghe Settembre 1993.
- [15] C.Sinagra E.Priola – Lubrificanti alimentari per vaschette – Alluminio e Leghe Maggio 2007.
- [16] C.Sinagra I.Treccani P.Pollice – Quando l'estetica si fa forma ... - Italiaimballaggio Giugno 2008.



Ciro Sinagra- Senior Advisor R&D Manager gruppo Laminazione Sottile. Esperto in metallurgia dell'Alluminio e processi di fabbricazioni di laminati nudi e verniciati. Esperto di packaging e materiali e oggetti a contatto con alimenti. Per 4 anni ha ricoperto ruolo di vice presidente dell'Istituto Italiano Imballaggio. Food Contact Expert iscritto all'AIBO ha partecipato ai lavori con l'Istituto Superiore di Sanità per la stesura della Linea Guida per le buone pratiche di fabbricazione (GMP) per Materiali e Oggetti destinati al Contatto con Alimenti (MOCA). Da giugno 2024 è stato eletto Presidente dell'AIBO-FCE (Food Contact Expert). Consigliere CentroAI e AITEM (Associazione Italiana Tecnologie Manifatturiere). Ha pubblicato più di 110 articoli scientifici. Ha svolto, per il progetto Stepfar, docenza a tempo determinato per l'Università Federico II di Napoli presso la facoltà di Ingegneria. Inventore di 5 Brevetti industriali. Nel 2017 decorato con stella al merito e titolo Maestro del Lavoro.

Ciro Sinagra - Senior Advisor R&D Manager at Laminazione Sottile Group. Expert in aluminium metallurgy and manufacturing process of both plain and coated rolled products. Specialist in packaging and food contact materials. Food Contact Expert registered with AIBO participated in the work with the Istituto Superiore di Sanità for the drafting of the Guideline for good manufacturing practices (GMP) for Materials and Objects intended for Food Contact (MOCA). Since June 2024 he has been elected President of AIBO-FCE (Food Contact Expert). He was the Vice President of the Italian Packaging Institute for four years, and is a CentroAI and AITEM (Associazione Italiana Tecnologie Manifatturiere) council member. He published more than 110 scientific articles and, with regards to the Stepfar project, was temporary lecturer at the University of Naples Federico II at the Faculty of Engineering. Inventor of 5 industrial patents. In 2017 he was awarded with the Star and the title of Master of Labour.