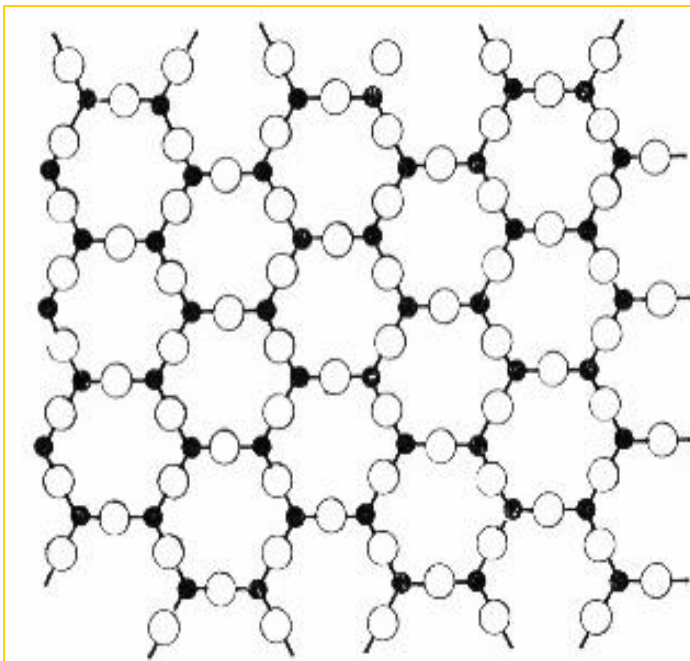


IL VETRO COME CONTENITORE ASPETTI IGIENICO-SANITARI, LIVELLI DI TOSSICITA' E SICUREZZA D'USO

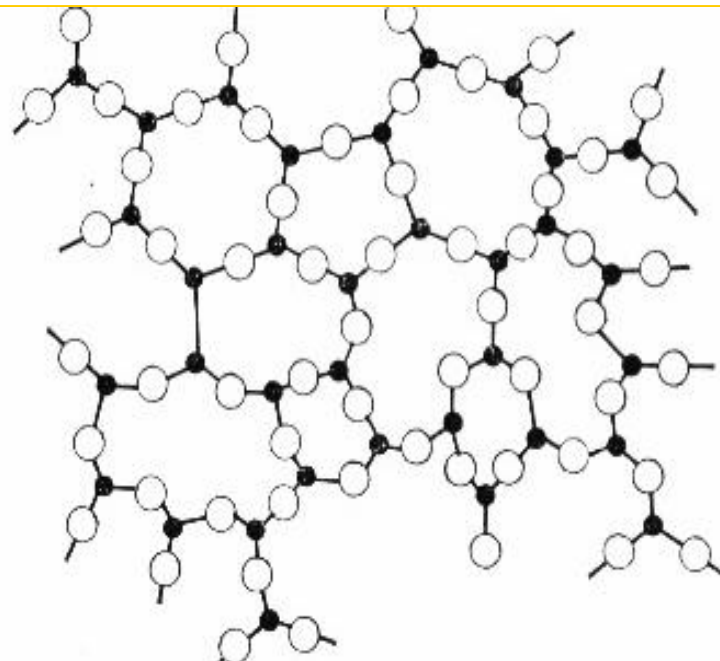
Emanuel Guadagnino

US Pharmacopoeia Expert Panel - Eur. Pharm. Glass Containers Working Party

ORDINE-DISORDINE

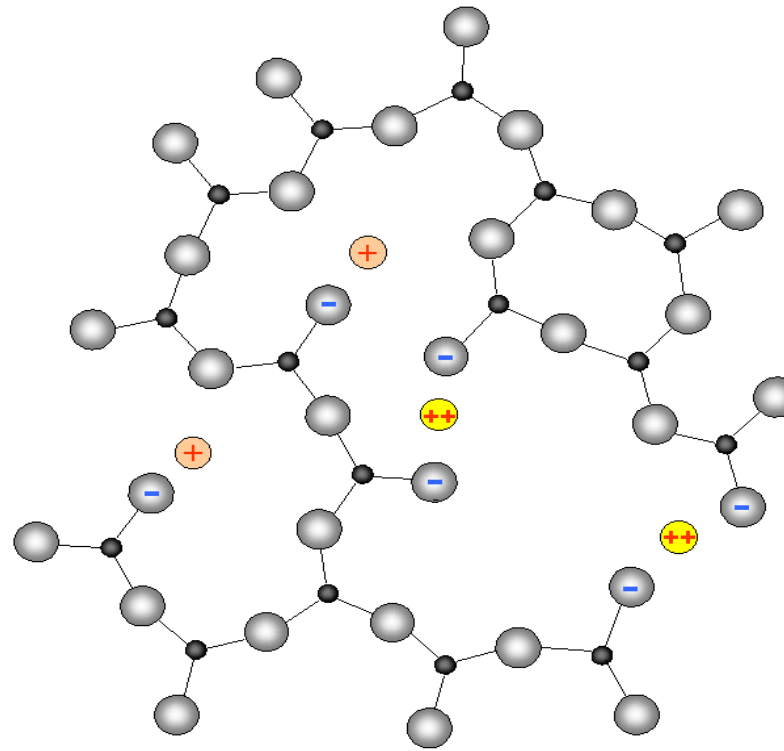


Cristallo:
ordine strutturale



Vetro:
disordine strutturale

STRUTTURA VETRO SILICO-SODO-CALCICO



Si
●

O
●

Ca²⁺
●

Na⁺
●

Interazione vetro / soluzioni acquose

- Tipicamente il vetro è molto resistente agli acidi mentre è poco resistente alle soluzioni alcaline
- La reazione con gli acidi e con l'acqua dà luogo ad un processo iniziale di interazione tra i protoni (H⁺) del mezzo acquoso e gli elementi dotati di maggiore mobilità (Na, K, Ca..)



- Le reazioni tipo (1) e (2) sono dette di LISCIVIAZIONE e causano:
 - a) idratazione della superficie del vetro;
 - b) “dealcalizzazione”, asporto di modificatori (sodio/calcio);
 - c) depositi di specie alcaline sulla superficie

Meccanismo di corrosione

Stage 1 e Stage 2

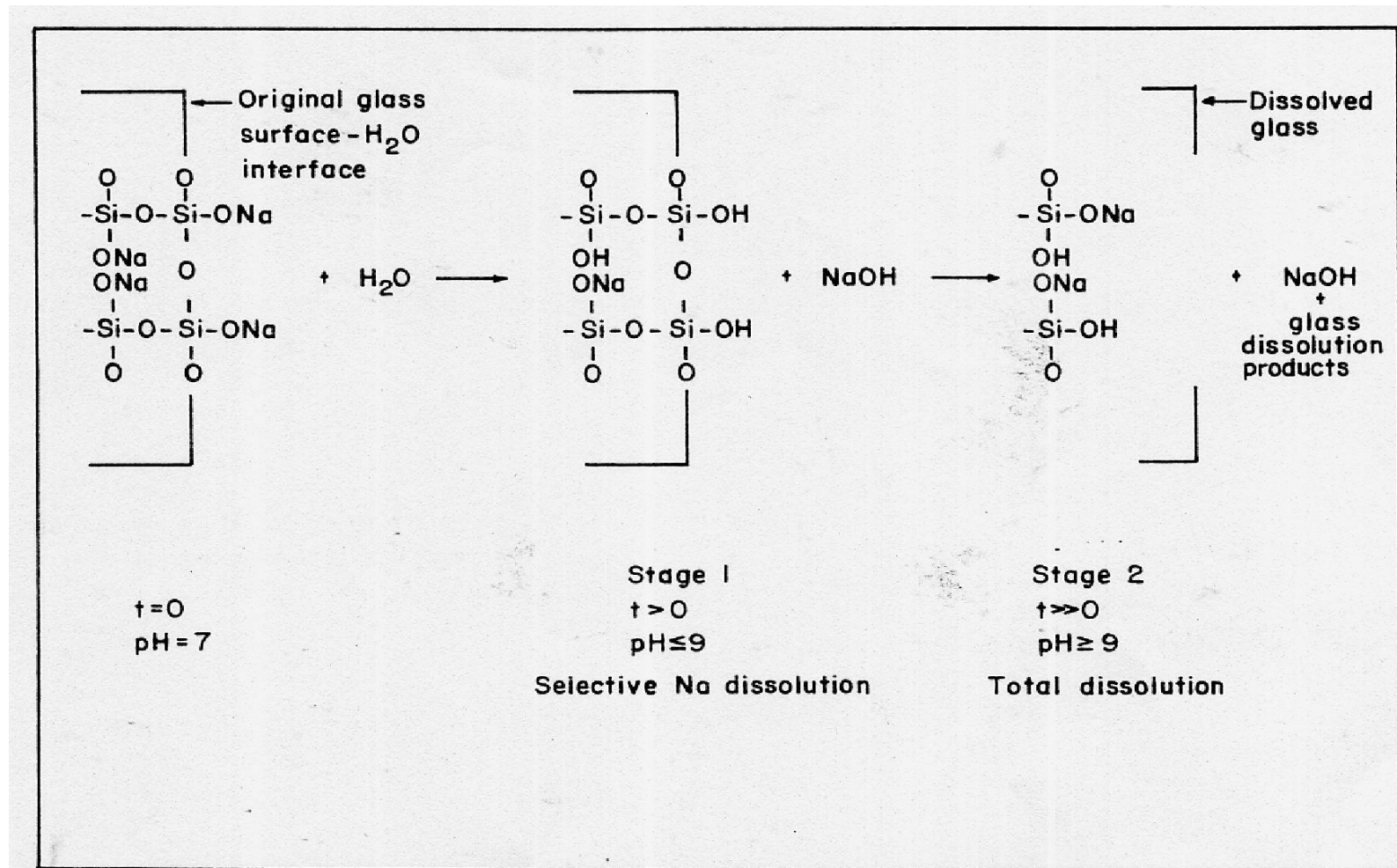
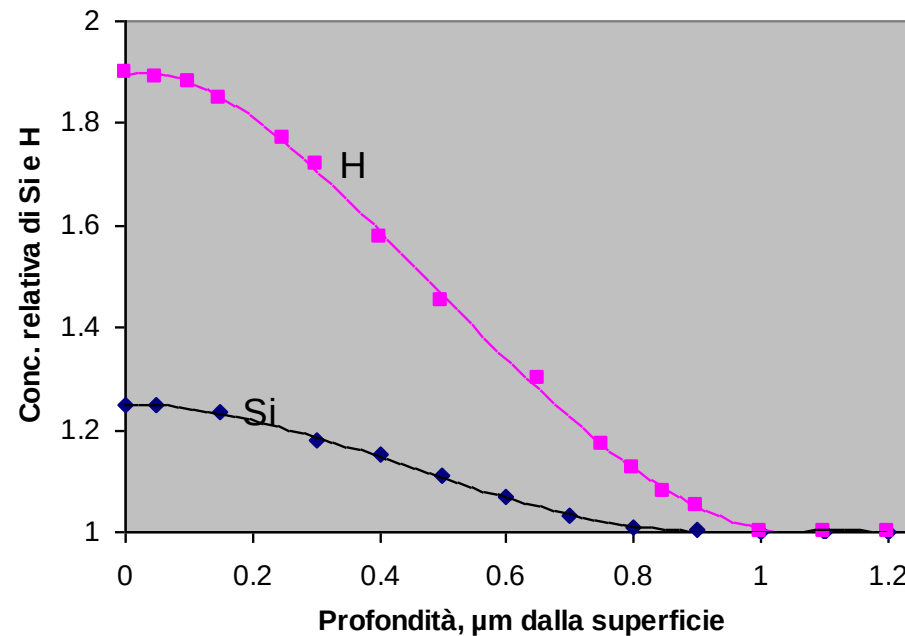


Figure 1. Mechanisms of glass corrosion for a soda-silica glass

Profili di estrazione alla interfaccia acqua/vetro

- L'ingresso di ioni H^+ fa aumentare la concentrazione di gruppi OH - in superficie
- L'asporto di modificatori fa aumentare la concentrazione di silice.

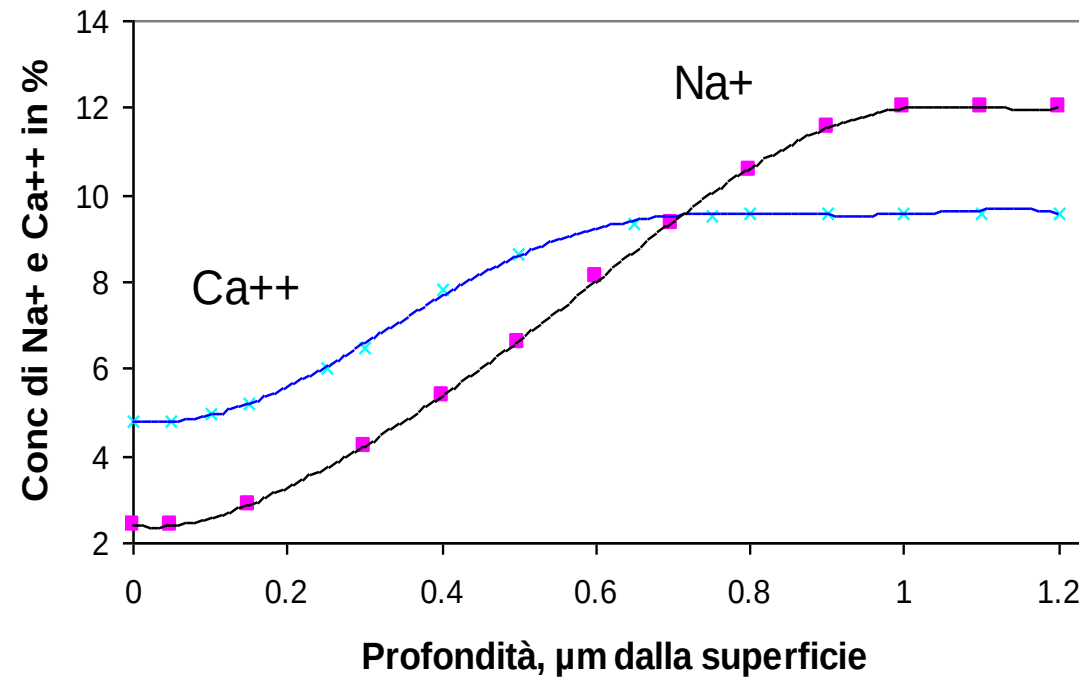
Profili schematici di arricchimento in Si e H:
concentrazione relativa / profondità



Esempio di profili di asporto di alcali

- Sodio e Calcio vengono estratti secondo un profilo di penetrazione all'interno del vetro.
- La loro concentrazione superficiale diminuisce

Profili di dealcalizzazione schematici:
concentrazione / profondità



Weathering

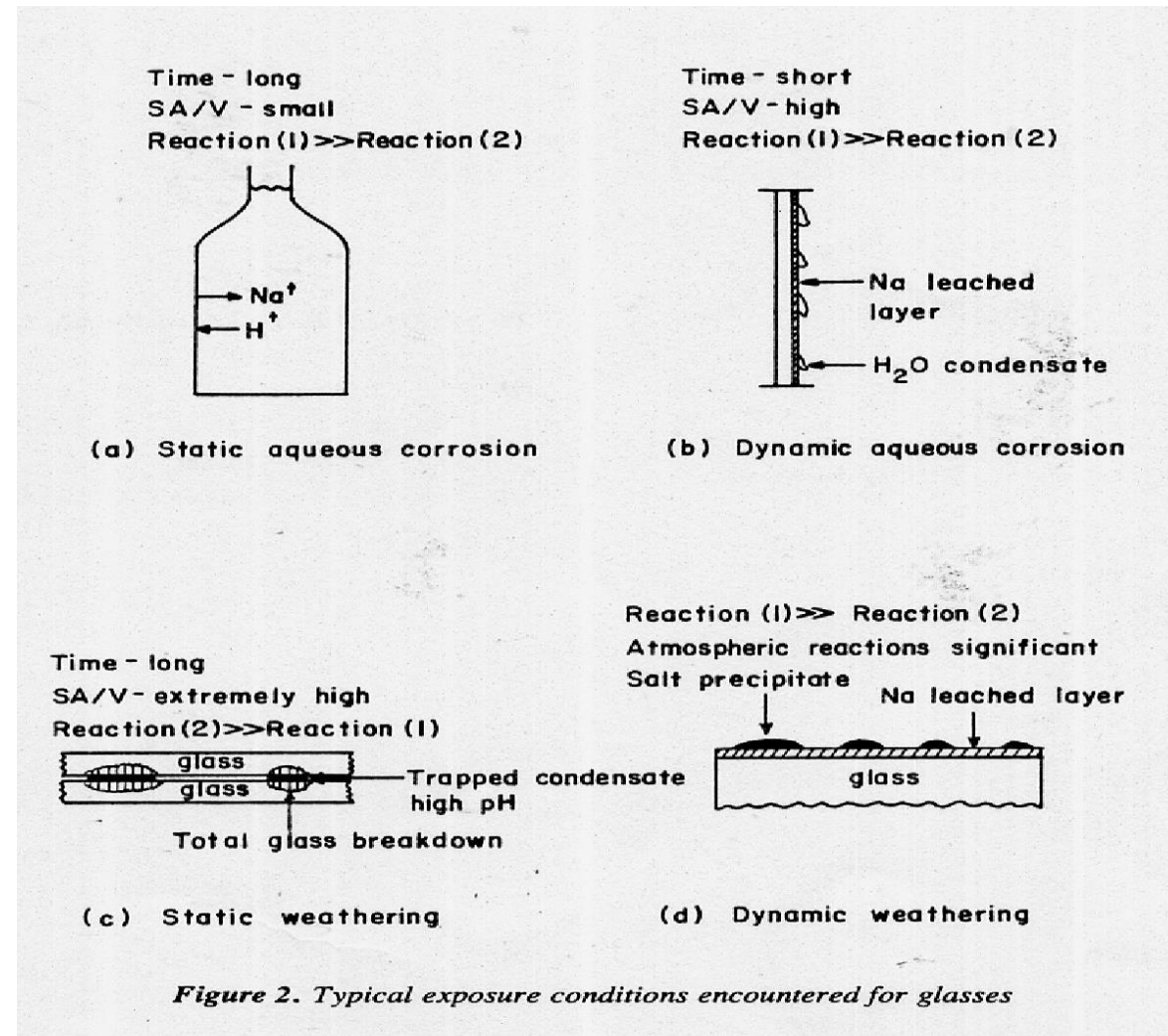
L'interazione con l'atmosfera è un tipico fenomeno di interazione acqua-vetro e può essere di tipo statico o dinamico.

1. Condensation run-off: umidità si raccoglie sul vetro, quindi la pioggia ha un effetto dilavante di rimozione
2. Condensation-evaporation: si forma un sottile film di umidità che evapora prima che si formi una goccia

La corrosione di tipo 1 è simile a quella prodotta da una soluzione che viene continuamente rinnovata

La corrosione di tipo 2 è caratterizzata dalla formazione di prodotti di corrosione sulla superficie del vetro. E' tipicamente il caso di esposizione ciclica in camere climatiche o in ambienti umidi

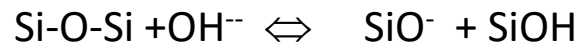
Surface Corrosion



CONTATTO CON SOLUZIONI ALCALINE

EFFETTO DELLA UMIDITÀ

- Per contatto con una soluzione alcalina, ricca di gruppi OH^- , si realizza un processo di DISSOLUZIONE che porta alla rottura dei legami silice-ossigeno-silice e quindi alla progressiva distruzione del reticolo:



Questo processo è lineare nel tempo e dipende dalla concentrazione della soluzione alcalina e dalla composizione del vetro

- Quando la superficie del vetro è a contatto con vapore o con la stessa umidità atmosferica la prima reazione è di lisciviazione, ma la progressiva estrazione di alcali rende estremamente alcalino il film liquido di contatto. Ha così luogo una estesa dissoluzione del reticolo, con formazione di depositi superficiali e corrosione profonda del vetro sottostante
- L'evaporazione della soluzione lascia sul vetro un deposito salino (carbonati formati per carbonatazione di idrati di Na e Ca)

VETRI SODOCALCICI: COMPOSIZIONE IN PESO %

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	BaO	ZnO	SO ₃	B ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Vetro cavo	71.6	2.5	1.0	12.6	10.0	2.0	-	-	0.2	-	-	0.1
Vetro piano	72.0	1.0	1.1	13.0	8.7	4.0	-	-	0.2	-	-	0.1
Vetro artistico	71.0	0.5	3.0	16.0	6.5	-	-	-	0.1	1.5	0.5	0.02
Vetro lampadine	72.0	1.9	1.0	16.5	4.7	3.0	0.3	-	0.1	-	0.2	0.1
Vetro cristallino	70.0	1.2	5.0	11.5	6.0	-	3.5	2.0	0.2	0.5	-	0.015

ALTRI VETRI

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	BaO	ZnO	PbO	B ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
vetro di silice	99.7	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01
vetro da fibre	55.0	15.0	0.1	0.1	20.0	0.5	-	-	-	9.0	-	0.3
vetro neutro	72.5	5.7	1.0	7.3	1.2	-	1.5	-	-	10.0	-	0.05
vetro opale *	73.5	7.0	0.1	12.0	-	-	2.4	-	-	2.0	-	0.02
vetro TV	62.0	3.7	7.3	8.4	3.9	1.5	12.0	-	-	-	0.5	0.05
vetro al piombo	58.0	0.1	12.0	3.2	-	-	1.0	-	25.5	-	0.4	0.01
vetrocera mica **	64.5	21.6	0.2	0.8	-	-	0.25	1.3	-	-	1.0	0.2

*F=4.3

**TiO₂=2.2 ; ZrO₂=1.1

CARATTERISTICHE DEL CONTENITORE IN VETRO

- perfetta barriera
- rigidità
- inerzia chimica e biologica nei confronti degli alimenti
- assenza di porosità
- trasparenza
- sterilizzabilità
- riciclabilità
- necessità di chiusure separate
- fragilità

AMPIA SELEZIONE DI COLORI

- bianco, mezzo bianco, verde, ambra, ...
- il contenitore bianco e mezzo bianco promuove la visibilità dell'alimento (tonno, sottaceti, conserve), ed evidenzia il colore (vino, olio,...)
- il contenitore colorato (verde, ambra, ...) protegge l'alimento (vino, spumante, birra,...) dalla degradazione fotochimica (protezione UV)
- le diverse tonalità di colore (verde, blu,...) personalizzano il contenitore
- il colore può essere rigorosamente ed obiettivamente specificato con test spettrofotometrici

CONTATTO INTERFACCIA

- *Migrazione verso la soluzione di contatto*
- Il rilascio di componenti del contenitore vs il mezzo all'interfaccia, possono alterare i caratteri organolettici del contenuto e/o danneggiare nel tempo la salute del consumatore
- A differenza di altri materiali, il vetro rilascia solo elementi oligominerali (quasi esclusivamente Si, Na, Ca, Al) già presenti negli alimenti
- Nel caso di vetri trattati superficialmente, vengono date garanzie sulla migrazione specifica degli elementi che costituiscono il rivestimento
- *Permeabilità*
- Il contenitore in vetro rappresenta il contenitore ideale essendo totalmente impermeabile ai liquidi ed ai gas
- Ideale per la conservazione di spumanti, acque minerali e bevande gasate

ESTRATTO IN H₂O DOPO 1h @ 121°C

MCL NELL'ACQUA POTABILE

Elemento	Conc. Massima Estratto	FDA Bottled water	EPA Drinking water
Cr totale	25	100	100
Pb	<10	5	15
As	<6	50	50
Mn	<5	50	-
Cu	5	1000	1300
Zn	<5	5000	-
Cd	<5	5	5
Ba	14	2000	2000
Se	<10	50	50
Tot. Solidi	49.000		500.000

Tutti i dati in ug/Litro (ppb)

RESISTENZA AL LAVAGGIO IN LAVASTOVIGLIE

PARAMETRI CRITICI

- Caratteristiche lavastoviglie, tipologia ciclo
- Temperatura lavaggio
- Composizione e concentrazione detergente
- Composizione vetro, condizioni di lavorazione e formatura, forma finale
- Durezza acqua lavaggio
- Combinazioni multiple dei vari fattori

FATTORI ACCELERANTI (T/DUREZZA)

- Temperature di lavaggio oltre i 55-60°C sono critiche, in particolare per l'attacco basico.
- Forte influenza del ciclo di lavaggio: lo shock termico è dannoso (a parità di T i primi danneggiamenti sono più precoci)
- Il salto termico dovrebbe essere contenuto entro i 20°C (Il vetro resiste almeno per ΔT di 40°C)
- I decori risentono molto, più del vetro, dell'effetto temperatura: forte decolorazione
- Forte effetto accelerante dell'acqua deionizzata , minore forza ionica maggiore estrazione ioni bivalenti
- Effetto complessanti, zuccheri, etanolo
- Inibitori: Zn, Al, Si

INGREDIENTI DETERSIVI E LORO FUNZIONE

	Function	Non-corrosive, Standard/ Compact/ tablet	Conventional
Builder	Water softening	Citrate, Phosphate, sequestrants	Phosphate
Alcalinity	Oil loosening, emulsification	Disilicate, carbonate	Metasilicate
Surfactant	Wetting, anti-foaming	Non-ionic	Non ionic
Bleach	Stain removal, hygiene	Perborate/TAED/ Percarbonate	Chlorine
General	Soil removal	Detergent+emzymes	Detergent
Anti re-deposition	Deposition prevention of soil precipitates	Phosphate, polymer, polycarboxylate	Phosphate
Safety label		Irritant	Corrosive
Perfume		No effect	No change

DETERGENTI PER LAVASTOVIGLIE

- I primi detergenti erano costituiti da un componente alcalino (sodio metasilicato), un complessante (polifosfato), un agente sbiancante (cloro) e un tensioattivo.
- Il pH era circa 12-13 , il detergente veniva classificato come corrosivo
- Le nuove formulazioni utilizzano prodotti meno aggressivi, utilizzano complessanti come citrati al posto dei polifosfati, perborato/ TAED che sono “environmental friendly” rispetto al cloro, ed enzimi attivi che rompono i legami amilacei a pH più bassi (proteolisi enzimatica).
- TAED sviluppa acido peracetico a T più bassa rispetto a quella necessaria per sviluppare O_2 dal perborato
- Le nuove formulazioni contengono detergente +sequestrante + brillantante. Questo è solubile solo ad alte T e quindi si rende efficace nell'ultima fase del lavaggio
- Esistono combinazioni contenenti sali di zinco (anfoteri) che producono un effetto protettivo depositandosi sulla superficie del vetro

DETERGENTI PER LAVASTOVIGLIE

- La presenza di disilicato serve a proteggere la superficie dei decori ma causa iridescenza
- Forte incremento superficiale Si su superfici in plexiglass
- Superfici iridescenti evidenziabili con blue di metilene
- Un attacco alcalino convenzionale produce maggiore perdita in peso ma meno difetti
- In un detergente il rapporto $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ deve essere ottimizzato
- Per proteggere il vetro si usano miscele a base di silanoli, ma producono residui grassi che rovinano le guarnizioni della macchina
- Decorì in oro sono facilmente aggredibili

TEST DI IMMERSIONE A 121°C

MISCELE A UNO/DUE COMPONENTI

- Gli agenti alcalini da soli (Na_2CO_3 , NaHCO_3 , disilicato) non producono gravi effetti di corrosione
- I builder sono molto negativi: il citrato produce iridescenza già a basse concentrazioni, probabilmente estraendo gli ioni bivalenti dal vetro
- La combinazione sodio citrato-sodio disilicato produce un effetto di iridescenza a basse concentrazioni. Aumentando la concentrazione, la perdita in peso diminuisce (effetto protettivo)
- La combinazione polifosfato-disilicato ha un comportamento simile, esaltando l'effetto del solo polifosfato
- **ATTENZIONE:ATTACCO STATICO NON SIMULA LAVAGGIO LAVASTOVIGLIE**

ALCUNE TIPICHE DIFETTOSITÀ

- Iridescenza
- Opalescenza diffusa
- Anelli opachi in corrispondenza del bevante, vicino allo stelo, in prossimità della base se massiccia
- Pitting
- Evidenza di corde
- Taglio goccia
- La maggior parte dei difetti si produce sulla superficie esterna

OPADESCENZA AD ANELLO SUL BEVANTE E SUL CORPO



Abb. 12. Gleichmäßige Trübungen auf der gesamten Außenfläche und trüber Ring, symmetrisch zum oberen Glasrand, Trübung symmetrisch zum Schliff



Abb. 17. Scharfer trüber Ring, symmetrisch zum oberen Glasrand; breiter trüber Ring, symmetrisch zum dicken Glasboden

ORIGINE E CAUSE DEI DIFETTI

- Formatura e stato superficie esterna
- Forma oggetto, ristagno liquidi
- Corde immerse “invisibili”
- Stoccaggio
- Resistenza chimica del vetro
- Microdifettosità superficiali (pitting di corrosione)
- Tensioni residue
- Decorazione di inomogeneità locali
- Trattamenti di finitura
- Ricottura
- Deposizione di residui di lavaggio

POSSIBILI MECCANISMI

- La superficie esterna al contatto con lo stampo viene “segnata”
- Inomogeneità superficiali causano accumuli di sali con corrosione locale più accentuata
- La ribruciatura produce un impoverimento locale di alcali che vengono richiamati in superficie dalle zone circostanti
- Analogo meccanismo in caso di tensioni residue, causa riarrangiamento locale
- I getti causano microdifettosità favorendo il ristagno di soluzione
- Le corde sono più stabili del vetro circostante ed emergono dopo dissoluzione della “pelle”
- Gli strati lisciviati presentano indice di rifrazione diversi e causano iridescenza

PIATTI CERAMICA DECORATI 500 CICLI



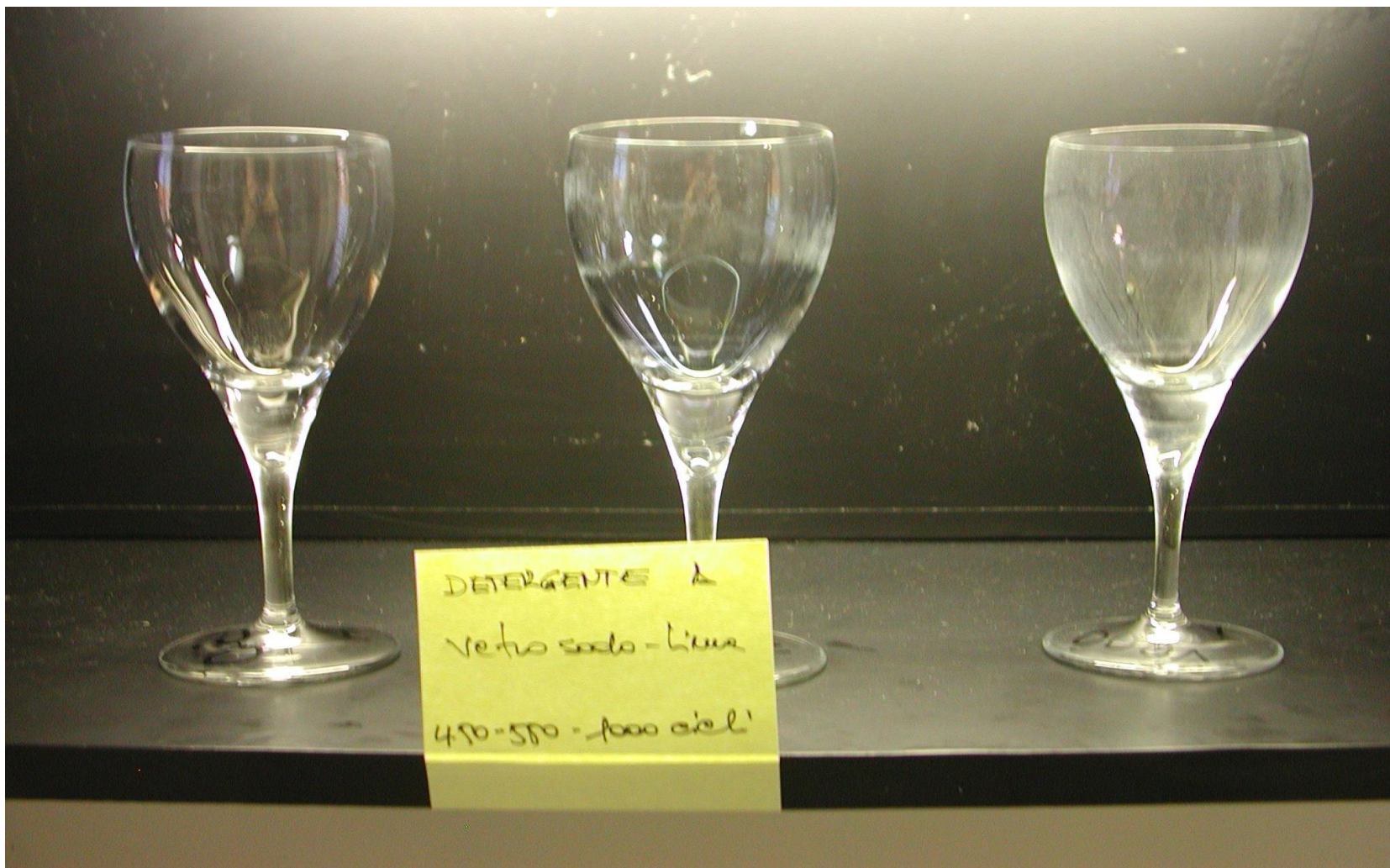
CALICE VETRO PB, 500 CICLI



CAT SCRATCHING



Detergente A – Vetro soda – lime 450 – 550 – 1000 cicli



Detergente A-

Vetri soda – lime, cristallino, cristallo : 450 – 350 – 350 cicli



Vetro cristallino : 350 cicli (A) – 850 cicli (B)

