

PROGETTO DI RICERCA INDUSTRIALE

ELIMINAZIONE DEI COMPOSTI DELL'ARSENICO DALLA MISCELA VETRIFICABILE NELLE PRODUZIONI ARTISTICHE MURANESI E SOSTITUZIONE CON MATERIE PRIME ALTERNATIVE NON PERICOLOSE

ENTI SOSTENITORI

***MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO, MINISTERO DELL'AMBIENTE,
MINISTERO DELLA SALUTE, C.C.I.A.A. DI VENEZIA,
STAZIONE SPERIMENTALE DEL VETRO***

Premessa

Nella produzione di vetro artistico a Murano, l'ossido di arsenico pur essendo un composto tossico viene ancora utilizzato a causa degli effetti positivi che esso produce nelle varie fasi del ciclo produttivo del vetro artistico e sulla qualità del prodotto finale. In particolare nel vetro l'ossido di arsenico agisce come:

- 1) **affinante** : libera ossigeno a partire da 1300°c producendo grandi bolle con azione omogeneizzante del fuso vetroso ed inglobamento delle bolle di piccole dimensioni
- 2) **ossidante** : rende il cristallo piu' chiaro ed i vetri colorati (acqua marina, verde, ametista, fume') piu' brillanti ;
- 3) **opacizzante** : determina la precipitazione di cristalli di arseniato di piombo nel vetro opalino e nel vetro smalto o opala
- 4) **nucleante**: favorisce ed accelera lo sviluppo delle dispersioni colloidali nel fuso vetroso che determinano la formazione del colore nel vetro seta , rosso, arancio giallo.

In tab. n1 viene riportata la quantità indicativa di ossido di arsenico che può ancora oggi essere utilizzata nelle miscele vetrificabili per la produzione dei vetri artistici muranesi.

Tab. n1

VETRI	QUANTITA' INDICATIVA DI TRIOSSIDO DI ARSENICO PER 100 Kg DI SABBIA
GIALLO	1.0 – 0.0 Kg
ROSSO	1.0 – 0.0 Kg
AMETISTA	1.0 – 0.4 Kg
VERDE	1.0 – 0.0 Kg
FUME'	1.0 – 0.2 Kg
ACQUA MARINA	1.0 – 0.2 Kg
OPALINO	10.0 – 5.0 Kg
OPALA	20.0 – 30.0 Kg
SETA	2.0 – 5.0 Kg
CRISTALLO	1.0 – 0.0

quantitativi ossido di arsenico impiegati nelle miscele vetrificabili

Per avere un dato sul consumo di ossido di arsenico, poiché a Murano a partire dal 2008 sono state prodotte ogni anno circa 10.000 tonnellate di vetro artistico, si può stimare un consumo annuo di circa 8 tonnellate di ossido di arsenico.

E' inoltre necessario mettere in evidenza che l'esposizione all'ossido di arsenico avviene in tutte le fasi del ciclo produttivo del vetro artistico: nel reparto di preparazione della miscela vetrificabile e durante l'infornaggio della stessa a causa dello spolverio della materia prima che viene utilizzata in granulometria molto fine (inferiore ai 100 micron); durante il processo di fusione ed in lavorazione poiché l'ossido di arsenico sublima a partire da 600°C circa, in moleria durante il processo di spianatura, molatura e lucidatura dei manufatti. Infine lo smaltimento degli scarti vetrosi contenenti ossido di arsenico deve essere effettuato in discariche per rifiuti speciali a costi non trascurabili.

Dal giugno 2007 è in vigore il regolamento REACH (registration evaluation and authorization of chemicals) che valuta ed autorizza l'uso delle sostanze chimiche. La ECHA (agenzia europea per i



prodotti chimici) nel novembre 2008 ha pubblicato l'elenco delle sostanze estremamente pericolose per la salute umana e l'ambiente l'uso delle quali a breve potrebbe essere proibito; tra queste sostanze e' compreso l'arsenico classificato dal REACH molto tossico e pericoloso per l'ambiente etichettatura (T+,N).

Con Il progetto di ricerca industriale *"ELIMINAZIONE DEI COMPOSTI DELL'ARSENICO DALLA MISCELA VETRIFICABILE NELLE PRODUZIONI ARTISTICHE MURANESI E SOSTITUZIONE CON MATERIE PRIME ALTERNATIVE NON PERICOLOSE"* è stata avviata la sperimentazione per la sostituzione dell'ossido di arsenico nella produzione del vetro artistico. Nell'ambito di questo progetto la SSV ha realizzato una serie di prove su scala di laboratorio e industriale per verificare la possibilità di eliminare l'arsenico dalla produzione vetraria muranese sostituendolo con solfati ed altri composti non tossici.

1-1 Il cristallo di Murano

L'origine del cristallo muranese risale al XV secolo quando il famoso vetraio muranese Angelo Barovier creò un vetro trasparente e incolore con eccellenti caratteristiche di limpidezza ed omogeneità che lo rendevano simile ai cristalli di quarzo naturali (cristallo di rocca) [biblio 1 Verità]. Sino ad allora a Murano si produceva, ad imitazione del cristallo, il "vitrum blanchum" che, a causa della presenza di significative quantità di impurità nelle materie prime (ossido di ferro) doveva subire un processo di decolorazione fisica con aggiunta di quantità significative di colorante complementare (ossido di manganese detto sapone dei vetrai); il risultato era un vetro sufficientemente incolore ma con ridotta trasmissione luminosa (vetro ingrigito). Nella produzione del "cristallo" le impurità delle materie prime erano ridotte grazie ad un processo di depurazione del fondente (generalmente ceneri di piante) che consentiva di ottenere un vetro con colore residuo molto meno intenso e quindi facilmente neutralizzabile con quantità di decolorante molto inferiori. Il risultato era un vetro con una elevata trasparenza comparabile per limpidezza al cristallo di rocca.

La tradizione del vetro cristallo è mantenuta viva ancora oggi dai vetrai muranesi con la produzione di splendidi manufatti artistici . Il cristallo è un vetro silico-sodico-calcico prodotto in forni a crogiolo utilizzando materie prime ad elevate purezza. I principali componenti della miscela vetrificabile sono sabbia di silice, soda Solvay (sodio carbonato), marmo (calcio carbonato), potassa (potassio carbonato) borace pentaidrato, ossido di arsenico e nitrati.

Dal giugno 2007 e' in vigore il regolamento REACH (Registration Evaluation and Autorization of Chemicals) che valuta ed autorizza l'uso delle sostanze chimiche. La ECHA (Agenzia Europea per i prodotti Chimici) nel novembre 2008 ha pubblicato l'elenco delle sostanze estremamente pericolose per la salute umana e l'ambiente l'uso delle quali a breve potrebbe essere proibito; tra



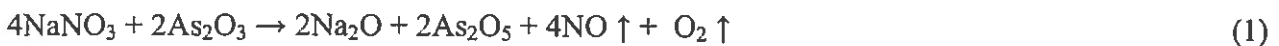
queste sostanze e' compreso l'arsenico classificato dal REACH molto tossico e pericoloso per l'ambiente etichettatura (T+,N).

1-2. L'arsenico nel cristallo muranese

Oltre che dalla elevata purezza delle materie prime, la qualità del cristallo dipende anche da altri parametri legati al processo produttivo, in particolare l'omogeneità e lo stato ossidoriduttivo (redox).

Per garantire l'elevata omogeneità è necessario che l'affinaggio del vetro durante la fase finale della fusione sia particolarmente efficiente. Durante i primi stadi della fusione del vetro le reazioni dei carbonati presenti nella miscela vetrificabile danno luogo alla formazione di numerose piccole bolle di anidride carbonica che devono essere eliminate dal vetro fuso. L'eliminazione delle bolle è favorita ed accelerata dall'introduzione nella miscela vetrificabile di sostanze, gli affinanti, che, nella fase finale del processo di fusione, quando la temperatura raggiunge il suo massimo valore durante la fase finale del processo di fusione a temperature elevate si decompongono sviluppando bolle di grandi dimensioni (dell'ordine di alcuni millimetri) all'interno della massa fusa. A parità di viscosità del fuso la velocità ascensionale di una bolla è direttamente proporzionale al quadrato del suo raggio [biblio]; ne consegue che nel loro moto verso la superficie del bagno le bolle prodotte dagli affinanti assorbono e trascinano le bolle più piccole favorendone l'eliminazione dal fuso.

L'ossido di arsenico trivalente (As_2O_3) è l'agente affinante più efficiente che, normalmente associato a nitrati alcalini, viene utilizzato nelle miscele vetrificabili per vetro cristallo. La sua azione affinante è il risultato di una sequenza di reazioni chimiche che avvengono a diversi stadi del processo di fusione a diverse temperature. Durante la decomposizione dei componenti della miscela vetrificabile l'ossido di arsenico trivalente reagisce con il nitrato di sodio ossidandosi a pentossido secondo la probabile reazione:



Questa reazione sviluppa quantità significative di gas (ossigeno e ossidi di azoto) che rimescolano la miscela parzialmente fusa (batch stirring). Quando la fusione della miscela vetrificabile è completata la temperatura viene innalzata ($T > 1300^\circ\text{C}$) per favorire l'affinaggio del vetro; a queste temperature l'ossido di arsenico trivalente è più stabile e, di conseguenza, il pentossido si decompone tornando alla fase trivalente:



Questa reazione produce una grande quantità di ossigeno che può formare nuove bolle o diffondere all'interno di bolle preesistenti più piccole aumentandone le dimensioni e incrementando

enormemente la loro velocità ascensionale. Il successivo abbassamento termico verso la temperatura di lavorazione sposta l'equilibrio della reazione (2) di nuovo verso sinistra con tendenza alla formazione della fase pentavalente. Essendo l'ossigeno disciolto nel vetro già stato consumato la domanda può essere soddisfatta dalla diffusione di ossigeno da bolle residue eventualmente presenti nel fuso che vengono definitivamente riassorbite.

Le temperature di reazione dell'ossidi di arsenico sono in accordo con le tipiche temperature di fusione dei forni per vetro artistico che, di norma, non superano i 1400 °C. Per questo motivo l'ossido di arsenico rappresenta l'affinante ideale per questo tipo di produzione.

Dal punto di vista del colore residuo lo stato ossidoriduttivo del vetro gioca un ruolo molto importante nella qualità del prodotto finale. La produzione del cristallo richiede infatti condizioni di fusione fortemente ossidanti al fine di minimizzare la colorazione verde-blu dovuta al ferro ferroso che viene percepita con un'intensità circa tre volte superiore rispetto alla tonalità giallo chiara prodotta da una quantità equivalente di ferro ferrico (decolorazione chimica, figura 1). Da questo punto di vista l'ossido di arsenico svolge anche una importante azione ossidante (reazione 2) con effetto positivo sulla decolorazione finale del vetro.

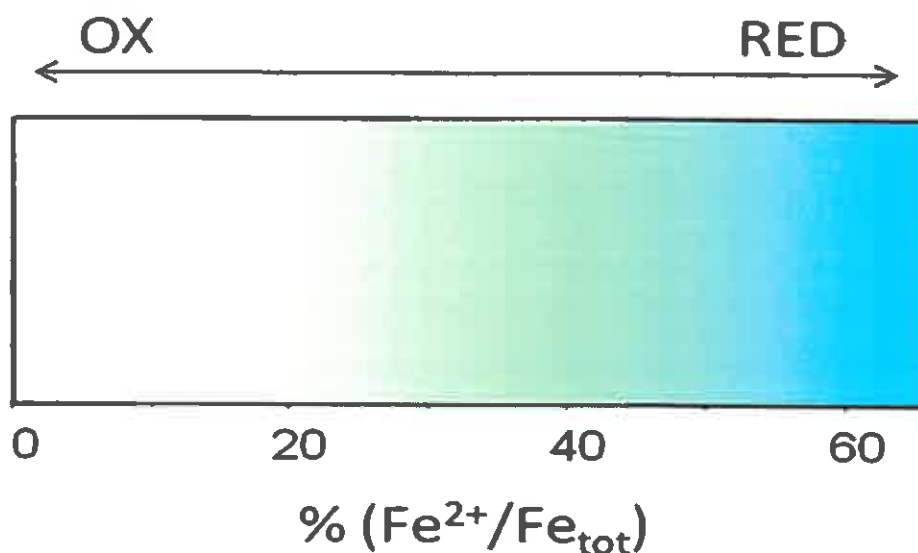


Figura 1- Variazione del colore prodotto dal ferro in un vetro sodico-calcico in funzione del rapporto redox

1-3. L'affinaggio con i solfati

I solfati sono attualmente utilizzati come affinanti nella produzione industriale di vetri silico-sodico-calcici per contenitori alimentari (bottiglie, vasi) e lastre (vetro float) secondo una procedura consolidata da diversi decenni. Il composto normalmente utilizzato è il solfato di sodio ma in alcuni casi può essere utilizzato anche solfato di calcio (Na_2SO_4); a temperature relativamente basse ($< 1100\text{ }^\circ\text{C}$) il solfato di sodio fonde a formando una fase liquida immiscibile. A temperature più elevate, ($> 1400\text{-}1450\text{ }^\circ\text{C}$) reagisce decomponendosi in ossido di sodio e anidride solforosa e ossigeno secondo la reazione:



L'anidride solforosa e l'ossigeno liberati dalla decomposizione del solfato diffondono all'interno delle piccole bolle di anidride carbonica aumentandone il volume e favorendo la loro risalita verso la superficie del vetro fuso.

Se un agente riducente (ad esempio carbone) viene aggiunto alla miscela vetrificabile il solfato reagisce a temperature inferiori, comprese tra $1100\text{ }^\circ\text{C}$ e $1300\text{ }^\circ\text{C}$, decomponendosi in ossido di sodio, anidride solforosa e monossido di carbonio secondo la reazione :



In questo caso l'azione affinante dei gas prodotti dalla reazione si realizza a temperature inferiori, teoricamente più adeguate ai cicli termici tipici della produzione di vetro artistico.

1-4. Fusioni sperimentali di laboratorio

Sulla base di questi dati si è deciso di eseguire fusioni sperimentali di miscele vetrificabili per vetro cristallo, sostituendo l'ossido di arsenico con solfato di sodio associato ad un composto riducente per adeguare le temperature di affinaggio ai cicli termici di forni per vetro artistico.

I riducenti associati al solfato di sodio scelti per le prove sono il carburo di silicio (SiC), il silicio metallico (Si) la grafite (C) e la loppa d'altoforno (Blast Furnace Slag, BFS). La loppa, denominata commercialmente *vitrite* è una materia prima seconda ottenuta dal trattamento (essiccazione, omogeneizzazione, macinazione e deferrizzazione, selezione granulometrica) della scoria d'altoforno, sottoprodotto della produzione della ghisa. L'utilizzo della loppa come materia prima seconda nell'industria del vetro in America risale agli anni '50 del secolo scorso mentre fu introdotta in Europa solo a partire dagli anni '70. Da un punto di vista chimico (tabella 2) la loppa è

costituita prevalentemente da silice e ossido di calcio, minori quantità di allumina e ossido di magnesio; altri ossidi sono presenti in tracce (< 1 % in peso). Queste materie prime contengono inoltre zolfo quasi tutto sotto forma di solfuro (circa 1 % in peso) e piccole quantità di carbone. L'impiego di piccole quantità di loppa (4 – 5 %) nelle miscele vetrificabili per vetro cavo industriale accelera, a parità di temperatura, i processi di fusione ed affinaggio con conseguente beneficio in termini di risparmio energetico. (Simpson 1976, 1979; Hreglich et al. 1979)

	minimo	massimo
SiO ₂	35.0	38.4
Al ₂ O ₃	11.4	12.8
Na ₂ O	0.2	0.4
K ₂ O	0.3	0.4
CaO	35.9	45.4
MgO	7.0	10.8
Fe ₂ O ₃ tot	0.2	0.4
MnO	0.3	0.8
TiO ₂	0.4	0.6
Stot	0.9	1.3
C	< 0.1	0.2

Tabella 2- Intervalli di concentrazione dei componenti delle loppe per vetreria

Sono state preparate e fuse quattro miscele vetrificabili senza ossido di arsenico e con solfato di sodio ed un diverso componente riducente per ciascuna miscela; le composizioni delle miscele sono riportate nella tabella 3. Le fusioni sono state eseguite utilizzando un forno elettrico e crogioli silico-alluminosi, hanno avuto durata di tre ore con una temperatura massima di 1350 °C e temperatura di ricottura pari a 520 °C.

	1	2	3	4
Sabbia silicea	100	100	100	100
Soda	40	40	40	40
Borace	6	6	6	6
Calcio carbonato	16.5	16.5	16.5	16.5
Sodio solfato	0.8	0.8	0.8	0.8
Potassio carbonato	4.5	4.5	4.5	4.5
Carburo di silicio	0.03	–	–	–
Silicio metallico	–	0.05	–	–
Grafite	–	–	0.02	–
Loppa	–	–	–	0.5

Tabella 3 – Composizione delle miscele vetrificabili, fusioni di laboratorio

Nella figura 2 sono mostrati i provini di vetro ottenuti; le foto documentano come i vetri migliori in termini di affinaggio siano i provini prodotti utilizzando carburo di silicio e loppa. Nella tabella 4 si riportano le analisi chimiche dei vetri eseguite mediante spettrometria di fluorescenza dei raggi X (XRF); inoltre mediante spettrofotometria è stato determinato il tenore in ferro ferroso (FeO) riportato anch'esso in tabella assieme alla percentuale di ferro ferroso rispetto al ferro totale (redox del vetro). Dai dati riportati si evidenzia che tutti i vetri sono caratterizzati da valori del redox molto elevati che oscillano intorno al 60 % e che producono del vetro un colore residuo di tonalità blu non accettabile per un cristallo (vedi figura 1).

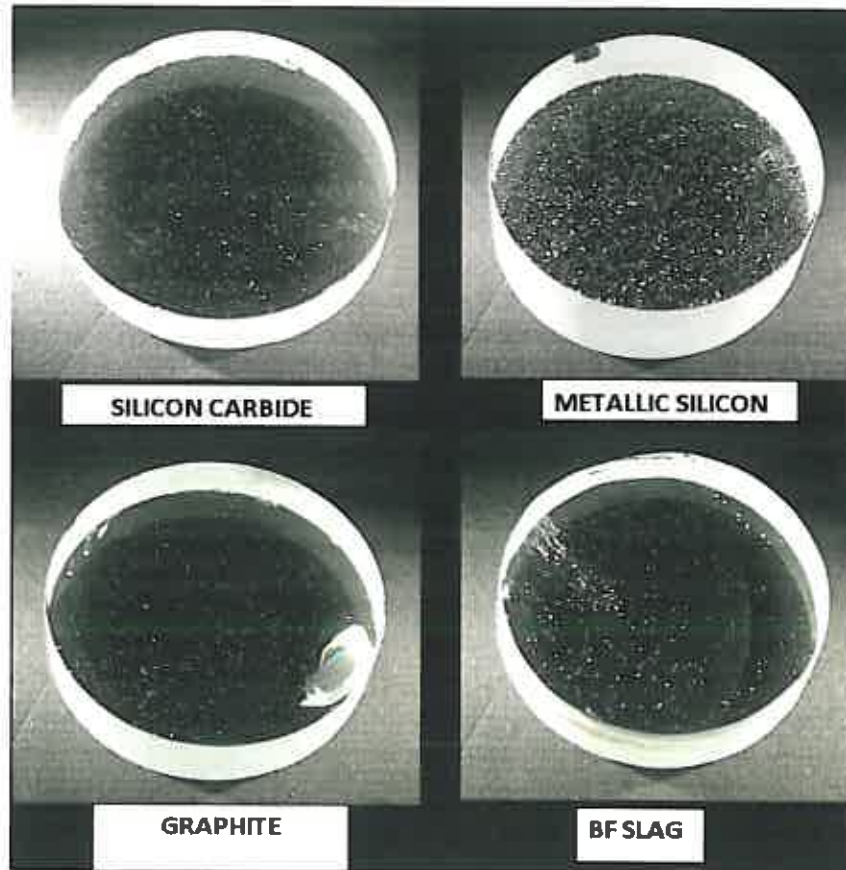


Figura 2 provini di vetro prodotti con, carburo di silicio, silicio metallico, grafite e loppa

	1	2	3	4
SiO ₂	72.0	71.5	72.0	72.0
Al ₂ O ₃	0.2	0.2	0.1	0.2
Na ₂ O	17.0	17.5	17.0	17.0
K ₂ O	2.0	1.8	2.0	2.0
CaO	6.5	6.6	6.6	6.7
B ₂ O ₃	1.5	1.5	1.4	1.4
SO ₃ tot	0.27	0.29	0.31	0.29
Fe ₂ O ₃ tot	0.013	0.013	0.014	0.014
FeO	0.0075	0.007	0.007	0.0075
% Fe ²⁺ /Fetot	64	60	55	59

Tabella 4 – Composizione chimica e redox dei campioni di vetro ottenuti con le miscele 1 - 4

Per cercare di neutralizzare l'effetto negativo dei riducenti sul redox e quindi sul colore residuo del vetro si è deciso di aggiungere alla miscela vetrificabile piccole quantità di ossido di cerio tetravalente come agente ossidante. Questo composto ad alta temperatura ($T > 1350-1400\text{ }^{\circ}\text{C}$) si riduce a ossido trivalente liberando ossigeno in grado di ossidare il ferro ferroso a ferro ossido, secondo la reazione:



Sono state quindi preparate tre miscele, una miscela "tradizionale" con ossido di arsenico e nitrati e due con solfato di sodio associato rispettivamente a carburo di silicio e loppa; in entrambe le miscele contenenti solfato è stata inserita una piccola quantità di ossido di cerio pari a 0.1 parti in peso per 100 parti di sabbia (tabella 5).

	5	6	7
Sabbia silicea	100	100	100
Sodio carbonato	37.3	40	40
Borace	6	6	6
Calcio carbonato	16.5	16.5	16.5
Sodio solfato	-	0.8	0.8
Potassio carbonato	4.5	4.5	4.5
Sodio nitrato	4.7	-	-
Arsenico ossido	0.6	-	-
Carburo di silicio	-	0.03	-
loppa	-	-	0.5
Cerio ossido	-	0.1	0.1

Tabella 5 – Composizione delle miscele vetrificabili 5, 6 e 7

Nella figura 3 sono riportate le foto dei provini dei tre vetri prodotti mentre le composizioni e i valori del redox sono riportati in tabella 6. I dati mostrano un evidente miglioramento del rapporto redox nei due vetri prodotti con solfati rispetto alla prima serie di fusioni senza ossido di cerio. Tuttavia i valori sono ancora troppo elevati rispetto al valore di riferimento del vetro affinato con ossido di arsenico e nitrato di sodio (30 % e 22 % contro 6 %). In figura 4 sono riportate le coordinate colorimetriche nel piano CIEa*b* 1976; il grafico mostra che il vetro 5 prodotto con ossido di arsenico si posiziona nella zona del giallo mentre il vetro 6 prodotto con solfati e carburo di silicio è spostato verso il verde; il vetro 7, prodotto con solfati e loppa occupa una posizione intermedia.

Sulla base di questi risultati è stata effettuata una terza serie di fusioni della miscela con loppa e ossido di cerio con modalità analoghe alle precedenti ma diverse temperature massime: 1340 °C, 1380 °C, 1420 °C e 1450 °C. Nei vetri ottenuti è stato determinato il rapporto redox. Nel grafico di figura 5 si riporta la variazione del rapporto redox al variare della temperatura di fusione e, per i diversi vetri, la tonalità del colore residuo. Il grafico evidenzia che per ottenere valori di redox inferiori a 10 e un colore residuo in linea con il cristallo prodotto con ossido di arsenico è necessario raggiungere durante il ciclo di fusione temperature superiori a 1400 °C.

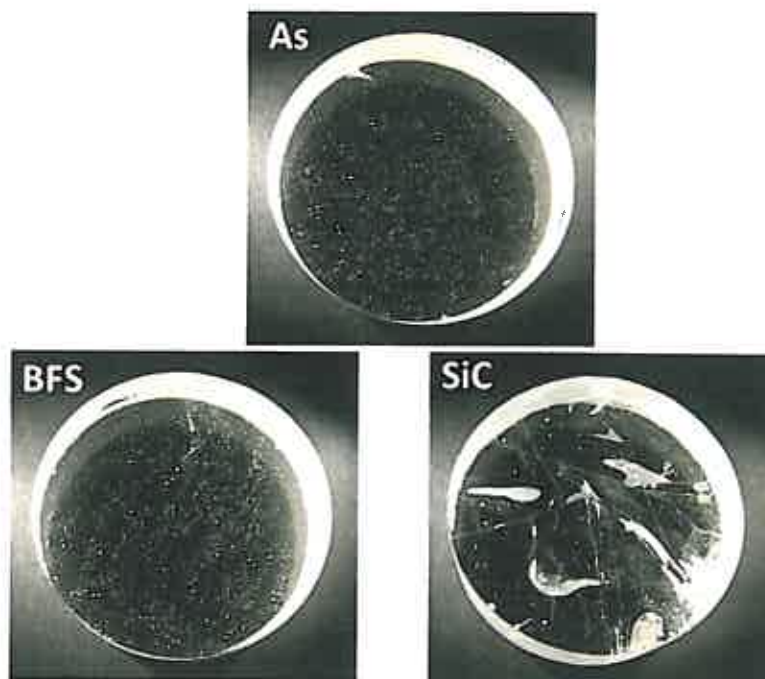


Figura 3 provini di vetro prodotti con ossido di arsenico, loppa e carburo di silicio

	5	6	7
SiO ₂	71.0	72.0	71.8
B ₂ O ₃	1.5	1.4	1.5
Al ₂ O ₃	0.3	0.1	0.3
Na ₂ O	17.3	17.0	17.0
K ₂ O	2.0	2.0	2.1
CaO	6.7	6.6	6.6
As ₂ O ₃	0.5	–	–
SO ₃ tot	–	0.28	0.30
CeO ₂	–	0.05	0.055
Fe ₂ O ₃ tot	0.017	0.016	0.017
FeO	0.0005	0.0043	0.0033
% FeO	6	30	22

Tabella 6 - Composizione chimica e redox dei campioni di vetro ottenuti con le miscele 5 -7

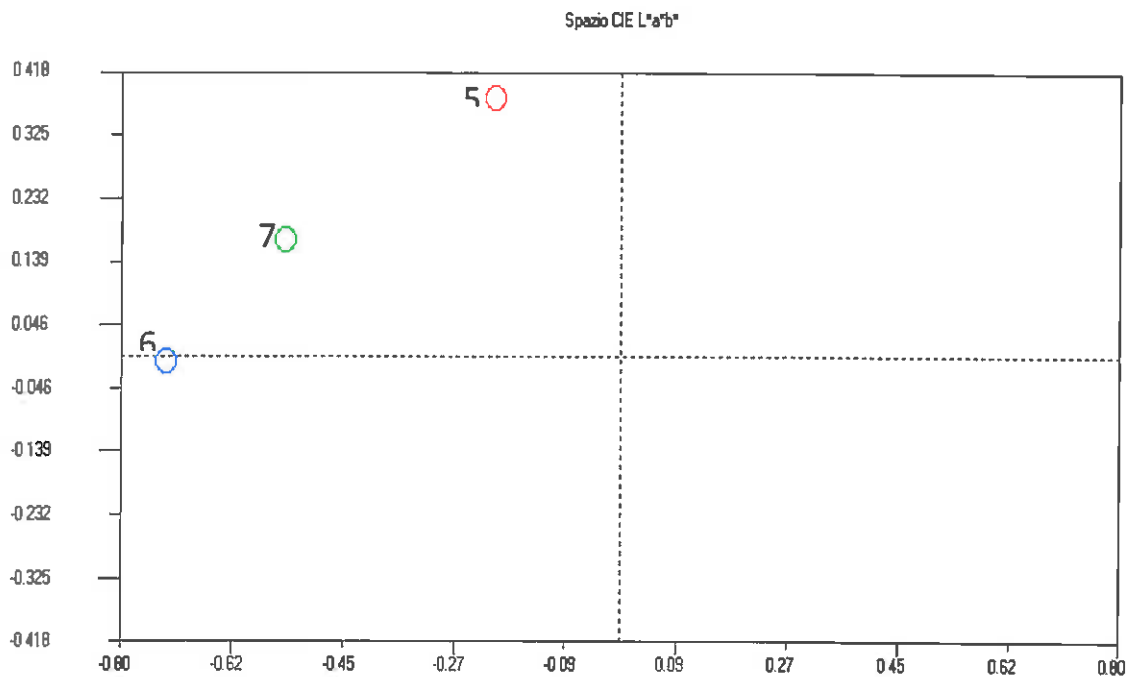


Figura 4 - Coordinate colorimetriche nel piano CIEa*b* 1976 dei vetri 5 - 7

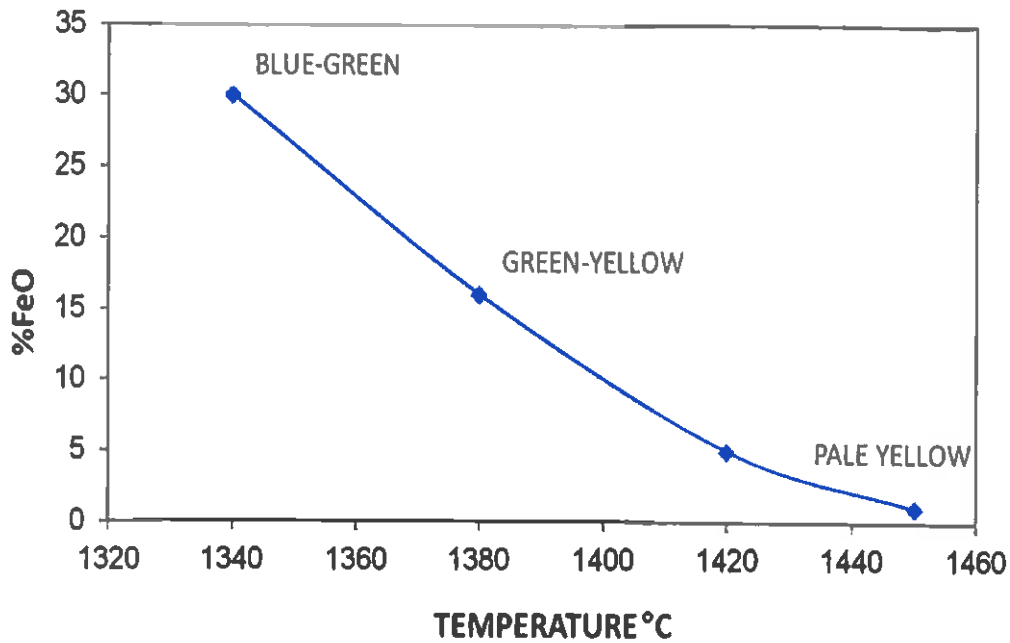


Figura 5 – Variazione del redox (%ferro ferroso su ferro totale) e del colore residuo al variare della temperatura massima di fusione

1-5. Fusioni su scala industriale in forno a crogioli

Sulla base dei risultati ottenuti dalle prove fusione in laboratorio sono state effettuate alcune prove di fusione su scala industriale sostituendo l'ossido di arsenico con solfati, loppa e ossido di cerio nelle miscele vetrificabili normalmente utilizzate. Nella tabella 7 si riportano i dati relativi ai cicli termici delle fusioni eseguite presso due vetrerie di Murano e le quantità di solfato, loppa e ossido di cerio utilizzate nella miscela. Inoltre sono riportate le concentrazioni di zolfo totale, ossido di cerio, ferro totale e ferro ferroso e il rapporto redox dei vetri prodotti. Per quanto riguarda la vetreria A il tempo e le temperature di fusione della miscela vetrificabile sono stati sostanzialmente identici a quelli impiegati con la miscela vetrificabile tradizionale, invece il processo di affinaggio è stato condotto a temperature più elevate di circa 30°C La vetreria B pur mantenendo in tutto il ciclo di fusione le stesse temperature sia in fusione che in affinaggio, ha dovuto prolungare la fase di affinaggio per circa 30 minuti.

	VETRERIA A	VETRERIA B
Peso miscela (kg)	117	277
Vetro prodotto (kg)	97	230
Resa della miscela (%)	83	83
Temperatura iniziale di fusione (°C)	1348	1320
Temperatura finale di fusione (°C)	1392	1350
Temperatura massima di fusione (°C)	1400	
Temperatura di affinaggio (°C)	1458	1360
Tempo di fusione (ore)	5	
Tempo di affinaggio (ore)	2	9
Sodio solfato (kg per 100 kg di sabbia)	0.7	1.2
Loppa (kg per 100 kg di sabbia)	0.5	1.5
Cerio ossido (kg per 100 kg di sabbia)	0.1	0.1
SO ₃ tot	0.29	0.28
CeO ₂	0.07	0.09
Fe ₂ O ₃ tot	0.012	0.017
FeO	0.0005	0.0015
% Fe ²⁺ /Fetot	4.5	10

Tabella 7

In entrambi i casi sono stati prodotti vetri omogenei e ben affinati. Il vetro prodotto dalla vetreria A con temperature di affinaggio superiori a 1400 °C e minore quantità di loppa si caratterizza per un minore contenuto in ferro ferroso e un migliore rapporto redox (4.5 % rispetto a 10 % del vetro B). Per cercare di migliorare la qualità del vetro B che presentava un colore residuo verde è stata quindi eseguita una seconda fusione nelle medesime condizioni riducendo la quantità

di loppa da 1.5 kg a 1.0 kg per 100 kg di sabbia. Nella figura 6 sono messi a confronto due provini prodotti nelle due fusioni; nel vetro di sinistra, prodotto con 1.0 kg di loppa, si osserva una significativa riduzione del colore residuo.



Figura 6 – Provini prodotti nella vetreria B con 1.0 kg di loppa (a sinistra) e 1.5 kg di loppa (a destra)

1-6. Fusioni su scala industriale in forno a vasca

Nella tabella 8 si riportano i dati relativi ai cicli termici delle fusioni eseguite presso una vetreria di Murano (vetreria C) dotata di un forno a vasca discontinuo di circa 1,2 tonnellate. Nella stessa tabella sono riportate anche le quantità di solfato, loppa e ossido di cerio utilizzate nella miscela., assieme alle concentrazioni di zolfo totale, ossido di cerio, ferro totale e ferro ferroso e il rapporto redox dei vetri prodotti. Per quanto riguarda la vetreria C il tempo e le temperature di fusione e di affinaggio sono stati sostanzialmente identici a quelli impiegati con la miscela vetrificabile tradizionale.

VETRERIA C	
Peso miscela (kg)	450
Vetro prodotto (kg)	382
Resa della miscela (%)	84.8
Temperatura iniziale di fusione (°C)	1380
Temperatura finale di fusione (°C)	1400
Temperatura massima di fusione (°C)	1400
Temperatura di affinaggio (°C)	1430
Tempo di fusione (ore)	8
Tempo di affinaggio (ore)	3.30'
Sodio solfato (kg per 100 kg di sabbia)	1.0
Loppa (kg per 100 kg di sabbia)	0.53
Cerio ossido (kg per 100 kg di sabbia)	0.1
SO ₃ tot	0.44
CeO ₂	0.06
Fe ₂ O ₃ tot	0.0101
FeO	<0.0005
% Fe ²⁺ /Fe _{tot}	<5%

Tabella 8

Il vetro prodotto era omogeneo e ben affinato , inoltre come evidenziato dal basso contenuto di FeO anche la qualità della decolorazione era buona , è stato possibile quindi effettuare la normale produzione con la tecnica della modellazione manuale del vetro a caldo (vedi figura n 7).



Figura 7 esempio produzione vetreria C

Nella vetreria C durante il ciclo di fusione sono state eseguite anche le analisi delle emissioni effettuando i prelievi a monte dell'impianto di abbattimento fumi; i risultati ottenuti sono riportati in tabella 8 confrontati con i limiti di legge stabiliti per le vetrerie artistiche di Murano.

inquinante	Emissioni <i>mg/Nm³ 13% O²</i>	LIMITI <i>mg/Nm³ 13% O²</i>
SO ₂	1.120	600
antimonio	0.07 - 0.72 - 0.10	0.500
arsenico	0.41 - 1.93 - 0.38	0.500
bario	0.30 - 0.27 - 0.35	0.500
cerio	0.02 - 0.009 - 0.02	0.500

Tabella 9 - Analisi emissioni fusione vetreria C

I dati in particolare di antimonio ed arsenico relativi ai prelievi effettuati in tre distinti momenti (infornaggio miscela, fine fusione miscela e fine affinaggio), indicano che solo il prelievo effettuato durante la fase centrale del processo di fusione ha dato valori superiori ai limiti probabilmente a causa della presenza in tracce di questi elementi nella sovrastruttura del forno e nel rottame di vetro rifuso durante il processo di fusione.

Il vetro prodotto dalla vetreria C è stato inoltre sottoposto al test di cessione secondo la Norma UNI-EN 12457 utilizzata per individuare la tipologia della discarica in cui conferire il materiale a fine vita; in tabella 10 sono riportati i risultati ottenuti.

	vetro testato mg/kg	Valori Limite mg/kg
As	< 0.06	0.5
Ba	19.93*	20
Cd	< 0.03	0.04
Cr	< 0.03	0.5
Cu	< 0.03	2
Hg		0.01
Mo	< 0.06	0.5
Ni	< 0.03	0.4
Pb	< 0.06	0.5
Sb	< 0.03	0.06
Se	< 0.06	0.1
Zn	0.1	4
Cloruri	<1	800
Fluoruri	<1	10
Solfati	<10	1000

**VALORE PROSSIMO AL LIMITE CONSENTITO
Tabella 10 - Test di cessione secondo norma UNI EN 12457*

Le concentrazioni delle cessioni di tutti gli elementi analizzati secondo quanto previsto dalla norma UNI EN 12457 sono inferiori ai limiti per le discariche per materiali inerti; pertanto il vetro prodotto dalla vetreria C può essere conferito a fine vita in discariche per materiali inerti.

1-7 Commento

Nell'ambito del progetto di ricerca industriale denominato *“Eliminazione dei composti dell'arsenico dalla miscela vetrificabile nelle produzioni artistiche muranesi e sostituzione con materie prime alternative non pericolose”* sono state eseguite prove di laboratorio e su scala industriale in forni a crogiolo ed a vasca per verificare la possibilità di eliminare l'ossido di arsenico nelle miscele vetrificabili per vetro cristallo silico-sodico-calcico prodotto nelle vetrerie di Murano. L'ossido di arsenico costituisce il composto ideale per l'affinaggio e la decolorazione del cristallo muranese. I risultati sin qui ottenuti hanno permesso di verificare che la sua sostituzione con materie prime alternative non tossiche quali solfato, loppa e ossido di cerio è possibile. Tuttavia per ottenere un vetro di qualità equivalente è opportuno adattare il ciclo termico alle temperature e ai tempi di reazione dei prodotti alternativi portando la temperature di affinaggio sopra 1400 °C ed allungando i tempi di affinaggio di circa il 20 %.

L'eliminazione dell'ossido di arsenico dalla miscela vetrificabile comporta una significativa riduzione delle emissioni in aria di composti tossici; inoltre la composizione modificata consente lo smaltimento del vetro in discariche per inerti a costi notevolmente inferiori a quelli per lo smaltimento in discariche per rifiuti speciali, richiesti per il vetro contenente arsenico.

Infine si sottolinea che la miscela vetrificabile alternativa, in base a quanto riportato in tabella 11 e tenendo conto delle quantità delle materie prime utilizzate nelle miscele vetrificabili, comporta un costo confrontabile, se non addirittura inferiore, a quello della miscela tradizionale contenente arsenico.

ARSENICO OSSIDO	1
ANTIMONIO OSSIDO	1.2
CERIO OSSIDO	7
SODIO NITRATO	0.2
SODIO SOLFATO	0.03
CARBURO DI SILICIO	5
LOPPA	0.1
STAGNO OSSIDO OSO	0.4
FOSFATO TRISODICO	0.3

2-1 Vetri artistici con colorazione diretta

La colorazione diretta del vetro si ottiene aggiungendo alla miscela vetrificabile piccole quantità di ossido metallici che durante il processo di fusione si sciolgono completamente nel fuso vetroso; a temperatura ambiente lo ione metallico presente nella struttura del vetro assorbe alcune radiazioni dello spettro visibile quindi il vetro assume la colorazione complementare prodotta dalle radiazioni dello spettro visibile non assorbite. Si ottengono così le colorazioni “fredde”: il blu con l'ossido di cobalto, il verde con l'ossido di cromo, il viola con l'ossido di manganese, l' azzurro' acqua marina con l'ossido di rame, il fumè con ossido di ferro ed ossido di manganese, ecc.

Per ottenere una colorazione “fredda” brillante , intensa e stabile, è necessario produrre un vetro “ossidato” che sia stato fuso cioè in presenza di eccesso di ossigeno , queste condizioni sono ottenute appunto , come già detto per il cristallo, aggiungendo alla miscela vetrificabile l'ossido di arsenico assieme al nitrato di sodio o di potassio .

Si è voluto produrre queste colorazioni fondendo su scala di laboratorio vetri privi di ossido di arsenico, ma garantendo comunque le condizioni ossidanti durate il processo di fusione con l'aggiunta nelle miscele vetrificabili di materie prime ossidanti come il solfato sodico e l'ossido di cerio.

Le fusioni sono state effettuate in forno elettrico infornando circa 500 grammi di miscela in crogioli silicoalluminosi con il seguente ciclo termico:

temperatura fusione 1350°C; tempo fusione 2-4 ore; temperatura riposo 1150°C; tempo riposo 2 ore; colata vetro su stampo metallico e ricottura a partire da 520°C

2-2 Vetro azzurro acquamarina

In tab .11 viene riportata la composizione di tre miscele vetrificabili per vetro acquamarina : la AM. As è la miscela vetrificabile tradizionale contenente ossido di arsenico, la AM. Solf è priva di ossido di arsenico e con solfato sodico, la Amsolf. Ce è priva di ossido di arsenico e con Solfato sodico ed ossido di cerio, inoltre la quantità di ossido di rame nero responsabile della colorazione, è la stessa in tutte e tre le miscele.

	A.M. As	A.M. solf.	A.M. solf Ce
sabbia	100	100	100
Calcio carbonato	17	17	17
Sodio carbonato	29	28	28
Potassio carbonato	8.5	8.5	8.5
potassio nitrato	7.5	7.5	7.5
borace penta	3.7	3.7	3.7
allumina idrata	1.8	1.8	1.8
zinco ossido	3.7	3.7	3.7
rame ossido nero	0.6	0.6	0.6
Arsenico	0.8		
sodio solfato		1	1
cerio ossido			0.1

Tabella 12 composizione delle miscele vetrificabili per vetro acqua marina

Dopo fusione in contemporanea delle tre miscele vetrificabili tutti e tre i vetri ottenuti presentavano una intensa colorazione azzurra acqua marina come illustrato in fig. n 8 a testimonianza che la quantità di rame presente nella forma ionica più ossidata (Cu^{2+}) responsabile della colorazione è molto simile nei tre vetri e che l'azione ossidante del solfato sodico e del cerio ossido è confrontabile con quella dell'ossido di arsenico.



Fig. n8 vetri acquamarina

2-3 Vetro fumè

Questo vetro ha una particolare colorazione giallo ambrata prodotta dall'azione colorante di due elementi a valenza variabile il Fe^{2+} (colore verde azzurro), il Fe^{3+} (colore giallo tenue), il Mn^{3+} (colore viola) ed il Mn^{2+} (nessun colore). La risultante di questi tre clori è appunto il colore fumè.

La tonalità di questa colorazione tuttavia è molto sensibile allo stato redox del vetro prodotto, infatti piccole variazioni degli equilibri Fe^{2+}/Fe^{3+} e Mn^{2+}/Mn^{3+} , spostano il colore risultante o verso il verde (vetro poco ossidato), o verso il viola (vetro troppo ossidato).

L'uso dell'ossido di arsenico nella miscela vetrificabile per vetro fumè assicura una buona stabilità della corretta tonalità di colore. Tuttavia anche per questo vetro si è voluto valutare in alternativa all'ossido di arsenico l'azione ossidante/stabilizzante di solfato sodico+cerio ossido.

In tab.n12 vengono riportate in dettaglio tre miscele vetrificabili: la miscela tradizionale con arsenico, e due miscele senza ossido di arsenico ma con sodio solfato+cerio ossido. Inoltre, per la miscela con ossido di arsenico e la miscela solfato+cerio ossido 1, la quantità di manganese utilizzata è la stessa (1.8 kg/100 Kg sabbia), mentre è inferiore (1.5 kg/100Kg sabbia) per la miscela ossido 2.

	Arsenico	solf+Ce 1	solf+ Ce 2
sabbia	100	100	100
Calcio carbonato	14	14	14
Sodio carbonato	31	30	30
Potassio carbonato	10	10	10
borace penta	3	3	3
sodio nitrato	6	6	6
Criolite	1	1	1
Arsenico	1		
ferro oss malaga	1.1	1.1	1.1
manganese oss.	1.8	1.8	1.5
sodio solfato		1.2	1,2
cerio ossido		0.1	0.1

(1.8 kg/100 Kg
leggermente
kg/100Kg sabbia)
solfato+cerio

tab n., 13 miscele vetrificabili per vetro fumé

Dopo fusione in contemporanea delle tre miscele vetrificabili, come illustrato in fig. n 9, il vetro con arsenico ed il vetro solf+Ce 2 avevano tonalità di colore molto simile, mentre il colore del vetro solf+Ce 1 era virato decisamente verso il violetto.



Figura 9 vetri fumé

Questo risultato indica che il vetro prodotto con solfati e cerio ossido, rispetto a quello prodotto con ossido di arsenico, tende ad essere più ossidato, quindi con una concentrazione di Mn^{3+} (colore viola) più elevata. Infatti il vetro solfato+ Ce 2, prodotto con il circa il 20% in meno di ossido di manganese, ha assunto una tonalità di colore del tutto simile a quella del vetro prodotto con ossido di arsenico.

A conferma di quanto detto, nella tabella 12 dove si riportano le analisi chimiche dei vetri eseguite mediante spettrometria di fluorescenza dei raggi X (XRF) e spettrofotometria con cui è stato determinato il tenore in ferro ferroso (FeO), si evidenzia che lo stato redox del vetro prodotto con ossido di arsenico e del vetro solfati+Ce 2, indicato dalla % di FeO, è esattamente identico.

	vetro fume con As	vetro fumè solf+Ce 1	vetro fumè solf+Ce 2
SiO ₂	68	68.5	68.8
CaO	5.4	5.4	5.3
B ₂ O ₃	1.5	1.3	1.5
Al ₂ O ₃	0.25	0.25	0.25
Na ₂ O	15.2	17	15.4
K ₂ O	4	4	3.8
BaO	2.7	2.8	2.6
MnO	1	1	0.81
Fe ₂ O ₃ tot	0.81	0.81	0.79
As ₂ O ₃	0.67		
F	0.4	0.4	0.4
CeO ₂		0.06	0.07
SO ₃		0.35	0.35
FeO	0.022	0.004	0.024
% FeO	3%	1%	3%

Tab. n. 12 composizione chimica e stato Redox dei vetri fumè

3-1 Vetri artistici con colorazione indiretta.

La colorazione indiretta del vetro si ottiene aggiungendo alla miscela vetrificabile piccole quantità di particolari composti metallici e /o metalli (selenio, oro, rame, argento, solfuro di cadmio ecc) che durante il processo di fusione si sciolgono completamente nel fuso vetroso. In lavorazione durante il raffreddamento del fuso vetroso si separa una dispersione colloidale dei composti metallici e/o metalli suddetti che provoca sulla luce che attraversa il vetro il fenomeno della dispersione dello spettro visibile , impartendo al vetro le varie tonalità delle colorazioni calde : giallo, arancio, rosso ecc.

La tonalità dei colori caldi può essere aumentata procedendo a successivi riscaldamenti del manufatto durante le varie fasi della lavorazione, ciò determina l'aumento della quantità di dispersione colloidale nel vetro intensificando la colorazione,

Per ottenere queste colorazioni in particolare il giallo al solfuro di cadmio ed il rosso al solfoseleniuro di cadmio è necessario produrre un vetro ridotto, fuso cioè in difetto di ossigeno . Queste condizioni si ottengono aggiungendo alla miscela vetrificabile composti riducenti che assorbono l'ossigeno. Tra i più efficaci è proprio l'ossido di arsenico utilizzato in assenza dei nitrati di sodio o di potassio.

Si è voluto produrre queste colorazioni fondendo su scala di laboratorio vetri privi di ossido di arsenico, ma garantendo comunque le condizioni riducenti durante il processo di fusione con l'aggiunta nelle miscele vetrificabili di materie prime riducenti non tossiche come il carburo di silicio e l'ossido di stagno stannoso.

Anche per i vetri con colorazione calda le fusioni sono state effettuate in forno elettrico informando circa 500 grammi di miscela in crogioli silicoalluminosi con il seguente ciclo termico:

temperatura fusione 1350°C; tempo fusione 2-4 ore; temperatura riposo 1150°C; tempo riposo 2 ore; colata vetro su stampo metallico e ricottura a partire da 520°C.

3-2 Vetro giallo

In tabella 13 viene riportata la composizione di tre miscele vetrificabili per vetro giallo : la giallo As è la miscela vetrificabile tradizionale contenente ossido di arsenico, la giallo SiC è priva di ossido di arsenico e con carburo di silicio, la giallo SnO è priva di ossido di arsenico e con ossido di stagno stannoso, anche in questo caso la quantità di solfuro di cadmio responsabile della colorazione, è la stessa in tutte e tre le miscele.

	giallo As	giallo SiC	giallo SnO
sabbia	100	100	100
Calcio carbonato	17	17	17
Sodio carbonato	29	29	29
Potassio carbonato	8.5	8.5	8.5
Acido borico	3	3	3
Criolite	0.5	0.5	0.5
Arsenico	0.5		
Cadmio solfuro	2.4	2.4	2.4
Carburo di silicio		0.1	
Stagno ossido oso			0.5

Tabella 13 miscele vetrificabili per vetro giallo

Dopo fusione in contemporanea delle tre miscele vetrificabili, come illustrato in fig. n 11, il vetro con arsenico ed il vetro con ossido di stagno no presentavano alcuna colorazione, mentre nel vetro fuso con carburo di silicio si era sviluppata una decisa colorazione gialla



Figura 11 vetri gialli non sottoposti ad ulteriore riscaldamento

Poiché solo un vetro su tre una volta portato a temperatura ambiente presentava la colorazione gialla, per favorire ulteriormente lo sviluppo della dispersione colloidale del colorante (solfuro di cadmio) i tre vetri sono stati riscaldati rapidamente fino a 750°C e quindi riportati a temperatura ambiente in figura 12 sono illustrati i risultati ottenuti.



Figura 12 vetri gialli dopo riscaldamento a 750°C

A seguito del riscaldamento anche il vetro prodotto con stagno ossido ha assunto una colorazione giallo limone, mentre il vetro prodotto con ossido di arsenico non ha assunto alcuna colorazione .

Ciò dimostra che sia il carburo di silicio, sia l'ossido di stagno durante il processo di fusione hanno esercitato in modo efficace la loro azione riducente mantenendo una sufficiente quantità di solfuro di cadmio nel fuso vetroso. Invece la quantità di arsenico introdotta nella miscela vetrificabile non è stata sufficiente a mantenere uno stato redox nel vetro tale da esercitare una adeguata azione riducente. Per ottenere i risultati conseguiti con il carburo di silicio e con l'ossido di stagno, sarebbe stato necessario aumentare ulteriormente la quantità di ossido di arsenico rendendo ancora più elevato l'impatto ambientale.

Quanto sperimentato per il vetro giallo colorato con solfuro di cadmio vale anche per il vetro rosso al solfoseleniuro di cadmio, cioè non è necessario utilizzare come materia prima riducente l'ossido di arsenico ma dosando opportunamente in alternativa il carburo di silicio o l'ossido di stagno stannoso nella miscela vetrificabile si può ottenere un vetro rosso con uguali tonalità di colorazione.

4-1Vetro opalino

Il vetro opalino o "girasol"(vedi fig.13) è un particolare vetro opalescente, commercialmente molto apprezzato, prodotto a Murano già a partire dal 17° secolo.



Figura 13 esempio di vetro opalino all'arseniato di piombo

L'effetto opalescente è causato dalla presenza nel vetro di cristalli di arseniato di piombo con dimensioni di 0.5-0.7 micron.

Questo vetro viene ottenuto fondendo una miscela vetrificabile in cui mediamente sono presenti, per 100 kg di sabbia, 4-6 kg di ossido di arsenico e 8-10 kg di ossido di piombo (minio), la quantità di materie prime tossiche come l'ossido di arsenico ed il minio, mette già in evidenza quanto sia problematica ogni fase del ciclo produttivo (conservazione e manipolazione delle materie prime, infornaggio della miscela vetrificabile, fusione ed affinaggio, lavorazione del vetro, molatura e lucidatura del prodotto finito, smaltimento del manufatto a fine vita). Per risolvere questo problema è stata studiata una miscela vetrificabile alternativa per vetro opalino in cui in alternativa all'ossido di arsenico ed al minio, c'è stata utilizzata come materia prima opacizzante il fosfato di sodio.

Dopo una serie di fusioni sperimentali su scala di laboratorio il vetro opalino al fosfato è stato prodotto anche in due vetrerie, la composizione delle miscele vetrificabili utilizzate viene riportata in tabella 14

	VETR. D	VETR. E
sabbia	100	100
Calcio carbonato	8	8
Sodio carbonato	36.5	35
Potassio carbonato	5	5
borace penta	6	10
sodio nitrato	6	6
bario carbonato	6	6
Criolite	4	4
zinco ossido	10	10
feldspato	40	40
fosfato trisodico	13	13
antimonio ossido	1	1

tabella 14 miscele vetrificabili per vetro opalino al fosfato

Le due miscele vetrificabili sono molto simili tra loro l'unica differenza significativa è la quantità di borace pentaidrato in quanto con la variazione della quantità di boro apportata nel vetro è possibile modulare l'intensità del grado di opacizzazione del vetro. Nelle due vetrerie la fusione di circa 200 kg di miscela è stata effettuata in forno a crogioli con un ciclo di fusione della durata di 9 ore, così articolato: infornaggio a 1330°C, temperatura massima di fusione 1380°C, affinaggio a 1400°C, .

Durante la fusione delle miscele vetrificabili con fosfato trisodico non sono state riscontrate le problematiche che normalmente si verificano con le miscele tradizionali contenenti ossido di arsenico e minio : elevato spolverio durante l'infornaggio, evidente evaporazione dei composti volatili in particolare ossido di arsenico e minio durante la fusione, produzione di schiuma sulla superficie del bagno di vetro che rallenta il processi di fusione della miscela vetrificabile . in ambedue le vetrerie il vetro opalino al fosfato è stato lavorato per la produzione di lampadari nelle figure 14, 15, 16 sono illustrati alcuni elementi dei lampadari prodotti.



figura 14 riccio di vetro opalino al fosfato Vetreria D



Figura 15 braccio vetro opalino al fosfato vetreria D



Figura 16 coppa vetro opalino al fosfato vetreria E

La qualità dei manufatti ottenuti è risultata commerciabile quindi si può affermare che il vetro opalino al fosfato è una valida alternativa al vetro opalino tradizionale con ossido di arsenico e minio.

5-1 Conclusioni della linea di ricerca

Ancora oggi in molte miscele vetrificabili per vetri artistici possono contenere l'ossido di arsenico tuttavia le nuove disposizioni della Comunità Europea previste dalla normativa REACH applicano severe restrizioni all'impiego di questa materia prima per assicurare un maggiore livello di protezione della salute umana e dell'ambiente. L'attività di sperimentazione svolta nell'ambito di questo progetto ha voluto valutare la possibilità di eliminare l'uso dell'ossido di arsenico dalle miscele vetrificabili per vetro artistico muranese, sostituendo questa materia prima con composti alternativi con impatto nullo nei confronti dell'uomo e dell'ambiente.

Le prove su scala di laboratorio trasferite anche su scala industriale hanno dimostrato che è possibile produrre vetri artistici di buona qualità anche senza l'impiego dell'ossido di arsenico.

In particolare per il cristallo muranese in alternativa all'ossido di arsenico associato ai nitrati di sodio o/e di potassio hanno dato risultati interessanti il solfato di sodio associato all'ossido di cerio ed alla scoria d'altoforno. L'impiego di queste materie prime alternative può richiedere un ciclo



termico di fusione della miscela vetrificabile leggermente diverso a quello tradizionale dovendo condurre la fase finale di affinaggio del fuso vetro a temperature non inferiori ai 1400°C.

E' stato inoltre dimostrato che anche i vetri con colorazioni fredde prodotti in condizioni redox ossidanti possono essere ottenuti senza l'uso dell'ossido di arsenico ricorrendo all'impiego del solfato sodico associato all'ossido di cerio.

Le stesse considerazioni valgono per i vetri con colorazioni calde che devono essere fusi in condizioni riducenti , in questo caso in alternativa all'ossido di arsenico sono risultate altrettanto efficaci materie prime come il carburo di silicio e l'ossido di stagno stannoso.

Infine produzioni su scala industriale di vetro opalino privo di ossido di arsenico e di ossido di piombo sostituiti con il fosfato trisodico , hanno dato dei risultati incoraggianti in quanto la qualità del prodotto finito era del tutto confrontabile con quella del vetro ottenuto partendo dalla miscela vetrificabile tradizionale .