

**AMBALAJ SANAYİNDE KULLANILAN TEHLİKELİ
KİMYASALLAR HAKKINDA AVRUPA BİRLİĞİNİN YENİ ÇEVRE
POLİTİKALARI**

***EUROPEAN UNION NEW ENVIRONMENT POLICIES ABOUT THE
DANGEROUS CHEMICALS USED AT PACKAGING INDUSTRIES***

Erdiñ İKİZOĞLU

Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Biyomühendislik Bölümü,
Bornova – İZMİR

e-mail: ikizoglu@eng.ege.edu.tr

ÖZET

Geçmişte taşıma ve depolama amaçlarıyla tahta fiçı ve sandıklar, toprak kaplar, deri tulumlar ve bez çuvalar ambalaj malzemesi olarak kullanılırdı. Daha sonraları kağıt, karton, metal, cam ve plastikler gibi yeni ambalaj malzemeleri için ekonomik üretim yöntemleri geliştirildi. Ambalaj sanayinin gelişimiyle birlikte, değişik ambalaj malzemeleri üretiminde çeşitli kimyasallar kullanılmaya başlanmıştır.

Bugün; kağıt, karton ve oluklu mukavva üretiminde çeşitli anyonik ve katyonik polimerler, optik beyazlatıcılar, biyositler, köpük kesiciler, yapıştırıcılar, solventler ile baskı pigmentleri ve mürekkepleri kullanılmaktadır. Metal ambalaj malzemeleri üretiminde ise; çeşitli yüzey işlem kimyasalları, astarlar, laklar, solventler ve kaplama maddeleri ile baskı mürekkepleri kullanılmaktadır. Cam ve plastik ambalaj malzemeleri üretiminde de çeşitli kimyasallar kullanılmaktadır.

Tehlikeli Kimyasalların sınıflandırılması, ambalajlanması ve etiketlenmesi konusunda ilk Avrupa direktifi 1967 yılına kadar uzanır. Ülkemizde de Çevre Bakanlığı kurulmasından sonra çıkarılan ilk yönetmeliklerden birisi 11 Temmuz 1993 tarih ve 21634 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanarak yürürlüğe giren “Tehlikeli Kimyasallar Yönetmeliği”dir. Tehlikeli Kimyasallar Yönetmeliği’ne göre, Tehlikeli Kimyasal; patlayıcı, oksitleyici, alevlenir, toksik, zararlı, aşındırıcı, tahriş edici, alerjik, kanserojen, mutajen, üreme için toksik ve çevre için toksik özelliklerden bir veya birkaçına sahip madde ve müstahzarları kapsar. “Tehlikeli Kimyasallar Yönetmeliği”nin, 6 Kasım 2001 tarih ve 24575 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanarak değiştirilen 22. maddesi gereğince 11 Mart 2002 tarih ve 24692 sayılı Resmi Gazete’de “Güvenlik Bilgi Formlarının Düzenlenmesine ilişkin Usul ve Esaslar Tebliği” yayımlanarak yürürlüğe girmiştir. Yukarıdaki tanıma uyan her Tehlikeli Kimyasal için üretici veya ithalatçı firma Türkçe olarak Güvenlik Bilgi Formu düzenlemek ve kullanıcı veya satıcı firmalara ulaştırmak zorundadır. Formun düzenlenmesinin, bu konuda eğitim almış kişiler tarafından gerçekleştirilebileceği de Tebliğde belirtilmiştir.

III. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ 3rd INTERNATIONAL PACKAGING CONGRESS & EXHIBITION

Dolayısıyla, ambalaj sanayinde kullanılan yüzlerce kimyasal; Tehlikeli Kimyasallar Yönetmeliği * ne göre, tehlikeli kimyasal olarak tanımlanabileceği için kullanıcıların gerekli önlemleri almaları gerekmektedir.

Avrupa Birliğinin Tehlikeli Kimyasallar konusundaki eylem planları aşağıdaki amaçları kapsamaktadır:

Birlik içerisinde kimyasalların serbest dolaşımını hızlandırmak,

İnsan ve hayvan sağlığı ile güvenliğini korumak, geçmiş yıllarda önemi gittikçe artan çevre koruma eylemlerine katkıda bulunmak.

ABSTRACT

Wooden boxes and barrels, leather or cloth sacks were used as packaging materials at older times for transport and storage purposes. Later, economical producing technologies have been developed for new packaging materials such as glass, metal, paper, cardboard and plastics. Together with the development of packaging industry, it has been started to use various chemicals at the production of different packaging materials.

Today; several anionic or cationic polymers, optical brighteners, biocides, antifoaming agents, adhesives, solvents, printing pigments and inks are used for the production of paper and cardboard packaging materials. At the production of tin or metal packaging materials; various surface treatment chemicals, primers, binders, solvents, resins, paints, printing pigments and inks are used. Also for the production of glass and plastics packaging materials, different chemicals are used.

The first EU directive about the classification, packaging and labelling of dangerous chemicals was published in 1967. In our country, after the foundation of "Ministry of Environment", one of the first regulations is the regulation for dangerous chemicals which was published in 1993 and adapted from EU regulations. According to this regulation, dangerous chemicals cover the substances and preparations which include one or more properties such as explosive, corrosive, flammable, hazardous, oxidizing, irritating, allergic, carcinogenic, mutagenic, toxic to reproduction and ecotoxicologic.

Therefore, hundreds of chemicals used in several packaging industries can be defined as dangerous chemicals according to the regulation for dangerous chemicals and the necessary precautions should be taken account by the users.

The EU policy for dangerous chemicals has the following aims:

to promote the free movement of chemical products within the Community;

to protect the health and safety of humans and animals, and to contribute to environmental protection, which has assumed growing importance over recent years

GİRİŞ

6 Kasım 2001 tarih ve 24575 sayılı Resmi Gazetede yayımlanarak yürürlüğe giren Tehlikeli Kimyasallar Yönetmeliği' ne göre:

Madde 1 — Bu Yönetmeliğin amacı, tehlikeli kimyasalların kontrol altına alınarak olumsuz etkilerinden çevre ve insanın korunmasına yönelik idari ve teknik usul ve esasları düzenlemektir.

Madde 2 — Bu Yönetmelik,

- a) Tehlikeli kimyasalların tespiti, sınıflandırılması, etiketlenmesi ve ambalajlanmasına ilişkin usul ve esasları,
- b) Tehlikeli kimyasalların üretimi, depolanması, taşınması faaliyetlerine ilişkin esasları,
- c) Tehlikeli kimyasallar ve tehlikeli eşyanın kullanımı ve piyasaya arzına ilişkin esasları,
- d) Kimyasalların ithalat ve ihracatına ilişkin usul ve esasları,
- e) Tehlikeli kimyasallar ve tehlikeli eşya ile iştigal olunmasına ilişkin hükümleri,
- f) Kimyasallar ile tehlikeli eşyanın piyasa gözetimi ve denetimine ilişkin hükümleri, kapsar.

Madde 4 — Bu Yönetmelikte geçen terim ve kavramlardan;

Ürün : Kimyasal element ve / veya bileşiklerinin veya bunların karışım ve / veya çözeltilerinin kullanılması ile, üretici tarafından herhangi bir yöntemle, herhangi bir formda hazırlanan madde, müstahzar ve eşyayı,

Madde : Doğal halde bulunan veya bir üretim sonucu elde edilen, kararlılığını ve yapısını etkilemeden uzaklaştırılabilen çözücüler hariç, üretiminde kararlılığını sağlamak üzere kullanılan katkı maddeleri ile üretim işleminden kaynaklanan safsızlığı ihtiva eden kimyasal element ve bunların bileşiklerini,

Müstahzar : En az iki veya daha çok maddenin karışım veya çözeltilerini,

III. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ 3rd INTERNATIONAL PACKAGING CONGRESS & EXHIBITION

Tehlikeli Özellik : Patlayıcı, oksitleyici, çok kolay alevlenir, kolay alevlenir, alevlenir, çok toksik, toksik, zararlı, aşındırıcı, tahriş edici, alerjik, kanserojen, mutajen, üreme için toksik ve çevre için tehlikeli özellikleri,

Tehlikeli Kimyasal : Patlayıcı, oksitleyici, çok kolay alevlenir, kolay alevlenir, alevlenir, çok toksik, toksik, zararlı, aşındırıcı, tahriş edici, alerjik, kanserojen, mutajen, üreme için toksik ve çevre için tehlikeli özelliklerden bir veya birkaçına sahip madde ve müstahzarları,

Patlayıcı Madde / Müstahzar : Atmosferik oksijen olmadan da ani gaz yayılımı ile ekzotermik reaksiyon verebilen ve/veya kısmen kapatıldığında ısınma ile kendiliğinden patlayan veya belirlenmiş test koşullarında patlayan, çabucak parlayan katı, sıvı, macunumsu, jelatinimsi haldeki madde / müstahzarları,

Oksitleyici Madde / Müstahzar : Özellikle yanıcı maddelerle olmak üzere diğer maddeler ile de temasında önemli ölçüde ekzotermik reaksiyona neden olan madde / müstahzarları,

Çok Kolay Alevlenir Madde / Müstahzar : Çok düşük parlama noktası (0°C'den düşük) ve düşük kaynama noktasına (35°C'den düşük) sahip sıvı haldeki madde ve müstahzarlar ile oda sıcaklığı ve basıncı altında hava ile temasında yanabilen, gaz haldeki madde / müstahzarları,

Kolay Alevlenir Madde / Müstahzar :

a) Enerji uygulaması olmadan, ortam sıcaklığında hava ile temasında ısınabilen ve sonuç olarak alevlenen,

b) Ateş kaynağı ile kısa süreli temasta kendiliğinden yanabilen ve ateş kaynağının uzaklaştırılmasından sonra da yanmaya devam eden katı haldeki,

c) Düşük parlama noktasına (21°C'nin altında) sahip olan sıvı haldeki,

d) Su veya nemli hava ile temasında, tehlikeli miktarlarda, çok kolay alevlenir gaz yayan madde / müstahzarları,

Alevlenir Madde / Müstahzar : Düşük parlama noktasına (21°C-55°C) sahip sıvı haldeki madde / müstahzarları,

Çok Toksik Madde / Müstahzar : Çok az miktarlarda bulunduğu, ağız yoluyla alındığında, deri yoluyla emildiğinde insan sağlığı üzerinde akut veya kronik hasarlara veya ölüme neden olan madde / müstahzarları,

Toksik Madde / Müstahzar : Az miktarlarda bulunduğu, ağız yoluyla alındığında, deri yoluyla emildiğinde insan sağlığı üzerinde akut veya kronik hasarlara veya ölüme neden olan madde / müstahzarları,

III. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ
3rd INTERNATIONAL PACKAGING CONGRESS & EXHIBITION

Zararlı Madde / Müstahzar : Solunduğunda, ağız yoluyla alındığında, deri yoluyla emildiğinde insan sağlığı üzerinde akut veya kronik hasarlara veya ölüme neden olan madde / müstahzarları,

Aşındırıcı Madde / Müstahzar : Canlı doku ile temasında, dokunun tahribatına neden olabilen madde ve müstahzarları,

Tahriş Edici Madde / Müstahzar : Mukoza veya cilt ile direkt olarak ani, uzun süreli veya tekrarlanan temasında lokal eritem, eskar veya ödem oluşumuna neden olabilen, aşındırıcı olarak sınıflandırılmayan madde / müstahzarları,

Alerjik Madde / Müstahzar : Solunduğunda, cilde nüfuz ettiğinde aşırı derecede hassasiyet meydana getirme özelliği olan ve daha sonra maruz kalınması durumunda karakteristik olumsuz etkilerin ortaya çıkmasına neden olan madde / müstahzarları,

Kanserojen Madde / Müstahzar : Solunduğunda, ağız yoluyla alındığında, deriye nüfuz ettiğinde kanser oluşumuna neden olan veya kanser oluşumunu hızlandıran madde / müstahzarları,

Mutajen Madde / Müstahzar : Solunduğunda, ağız yoluyla alındığında veya deriye nüfuz ettiğinde kalıtsal genetik hasarlara yol açabilen veya bu etkinin oluşumunu hızlandıran madde / müstahzarları,

Üreme İçin Toksik Madde / Müstahzar : Solunduğunda, ağız yoluyla alındığında, deriye nüfuz ettiğinde erkek ve dişilerin üreme fonksiyon ve kapasitelerini azaltan ve/veya doğacak çocuğu etkileyecek kalıtsal olmayan olumsuz etkileri meydana getiren veya olumsuz etkilerin oluşumunu hızlandıran madde / müstahzarları,

Çevre İçin Tehlikeli Madde / Müstahzar : Çevre ortamına girdiğinde çevrenin bir veya birkaç unsuru için kısa veya uzun süreli tehlikeler gösteren madde / müstahzarları,

Tehlikeli Eşya : Üretim işlemi sonucu herhangi bir formda hazırlanmış olup son ürün konumunda piyasaya arz edilen, kullanımı ile çevre ve insanı olumsuz yönde etkileyebilecek tehlikeli kimyasal ihtiva eden eşyayı, ifade eder. "

" Tehlikeli Kimyasallar Yönetmeliği" nin, 6 Kasım 2001 tarih ve 24575 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanarak değiştirilen 22. maddesi gereğince 11 Mart 2002 tarih ve 24692 sayılı Resmi Gazete'de "Güvenlik Bilgi Formlarının Düzenlenmesine ilişkin Usul ve Esaslar Tebliği" yayımlanarak yürürlüğe girmiştir.

III. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ 3rd INTERNATIONAL PACKAGING CONGRESS & EXHIBITION

Bu Tebliğ ; Avrupa Birliği'nin, tehlikeli müstahzarlara ilişkin 1999/ 45/EC sayılı Avrupa Parlamentosu ve Konsey Direktifi'nin 14 üncü maddesinin ve tehlikeli maddelere ilişkin 67/548/EEC sayılı Konsey Direktifi'nin 27 inci maddesinin uygulanmasına yönelik olarak, tehlikeli maddeler ve müstahzarlar için öngörülen detaylı bir özel bilgi sisteminin tanımlanması ve düzenlenmesine ilişkin 91/155/EEC sayılı Komisyon Direktifi'nin 3 üncü maddesi ile Ek'ine uyum için, bu Direktifin 93/122/EC ve 2001/58/ EC sayılı değişiklikleri dikkate alınarak hazırlanmıştır

Avrupa Birliği; bir tarafta çevre ve tüketici sağlığını koruma, diğer tarafta Avrupa Kimya Sanayini rekabete karşı koruma arasındaki nazik dengeyi sağlayacak ilkeleri belirlemeye çalışmaktadır. İlk basamak olarak AB, tehlikeli kimyasalların dolaşımı ve kullanımı hakkında iki öncelikli tema belirlemiştir:

Asbestler ile kanserojen, mutajen ve üreme için toksik özelliklerde sınıflandırılan maddelerin ve bunları içeren müstahzarların kullanımının ve pazarda dolaşımının tamamen yasaklanması veya bazı kimyasalların kullanımının kısıtlanması:

Kısa zincirli klorlanmış parafinlerin metal işleme veya deri finisaj müstahzarlarında % 1 den fazla kullanımının yasaklanması,

Cıva, kadmiyum ve kurşun içeren pil ve akülerin pazarlanmasında yasaklama ve kısıtlamalar getirilmesi, bu tür pil ve akülerin geri kazanma veya kontrollü bertarafında yasal tedbirlere (Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği) başvurulması,

Demir dışı metallerin üretiminde veya işlenmesinde heksakloroetan kullanımının yasaklanması,

Eğlence veya dekoratif amaçlı kullanılacak aerosol spreylerde alevlenebilir maddelerin kullanımının yasaklanması,

Kadmiyum ve bileşiklerinin pigmentlerde, stabilizörlerde ve yüzey işlem kimyasallarında kullanımının yasaklanması,

Pentaklorofenol ve bileşiklerini ağırlıkça % 0.1 veya daha büyük derişimlerde içeren kimyasalların, endüstriyel prosesler ile ağaç ve ağır hizmet tekstillerinin emprenye işlemleri dışında kullanımının yasaklanması,

Kurşun karbonat ve sülfatların boyalarda kullanımının yasaklanması,

III. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ 3rd INTERNATIONAL PACKAGING CONGRESS & EXHIBITION

Tehlikeli maddelerin ve bileşiklerin (müstahzarat) sınıflandırılması, ambalajlanması ve etiketlenmesi konularında insan ve hayvan sağlığı ile çevre koruyucu önlemler göz önüne alınarak çok sıkı ölçümlere ve kayıtlara dayandırılan iki ayrı direktif yayınlanmıştır. Özellikle, tüketicinin doğrudan kullanımına yönelik bileşiklerin ambalajlarının çok sağlam, çocuklar tarafından kolaylıkla açılmayacak ve onları cezbetmeyecek, tüketicii yanıltmayacak niteliklerde olmalıdır. Etiketlerde ise bileşiği oluşturan maddelerin kimyasal veya grup isimleriyle, sınıflandırma bilgileri, risk ve güvenlik ifadeleri yer almalıdır.

AB, Şubat 1998 de biyosidler ruhsatlandırılmasına ilişkin iki özel direktif yayınlamıştır. Biyosidler, tarım dışı pestisidler olarak tanımlanmıştır. Kağıt üretiminde kullanılan slimicidler, gıda ve ambalaj sanayinde kullanılan bakterisid ve fungusitler bu tanımlamaya girmektedir. Biyosidlerde kullanılacak aktif maddeler belirlenmiş ve bileşiğin insan ve hayvan sağlığı ile yüzey ve yeraltı sularını olumsuz etkilememesi koşulları getirilmiştir.

AB, 26 Temmuz 2000 de PVC nin çevresel etkileri konusunda bir bildiri yayınlamıştır. Bilindiği gibi PVC, inşaat malzemesi olarak; içme, sulama ve pis su borularında; bahçe eşyalarında ve ambalaj malzemesi olarak en yaygın kullanılan plastiklerden birisidir. PVC imalatında kullanılan bazı kimyasal katkıların (kurşunlu, kadmiyumlu ve ftalatlı) insan ve çevre sağlığı üzerine olumsuz etkileri bilinmektedir. Gelecek 20 yılda %80 artışı beklenen PVC atıklarının bertarafında (toprağa gömülmesi, yakılması veya tekrar değerlendirilmesi) insan ve çevre sağlığı üzerine etkileri değerlendirmeye alınmıştır.

Son yıllarda çevre koruma ve insan sağlığına yönelik araştırmalar sonucu endüstriyel kimyasallarla, doğal olarak bulunan bazı kimyasalların ve ilaçların endokrin sistemini bozucu etkileri ortaya çıkarılmıştır. Endokrin sistemi, insanlarda ve hayvanlarda hormonları üreten sistemdir. Büyüme; üreme; enerji eldesi, kullanımı ve depolanması; vücutta su, iyonlar ve karbohidrat dengelenmesi ile etkilere (korku, heyecan gibi) tepki verilmesi gibi fonksiyonları düzenler ve dengeler. Tıpkı otomatik proses kontrol sistemlerinde olduğu gibi (Örneğin; kanda şeker seviyesi yükseldiğinde pankreas hücrelerinde algılanır ve insülin salgılanır, normal seviyeye indiğinde durur.) feedback kontrol sistemi dengeyi sağlar. Bu dengede bozulmalar ise ya daha fazla ya da daha az hormon üretimine neden olur. Dolayısıyla, büyümeyi, üremeyi, sağlığı ve davranışları etkiler.

Endokrin sistemini bozan maddeler çevrede çok az miktarlarda bulunsa bile çok ciddi etkilere neden olabilirler. Ancak; insanlar, hayvanlar ve bitkiler tarafından üretilen bazı hormonlar ile diğer endokrin sistemini bozan sentetik kimyasallar; evsel, endüstriyel ve tarımsal atıklarda konsantre olabilir ve yüzey sularıyla yer altı sularına taşınabilir. Bu atıklara maruz kalan ve bu suları tüketen

III. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ
3rd INTERNATIONAL PACKAGING CONGRESS & EXHIBITION

insanlarda, vahşi yaşamda, kuşlarda ve balıklarda endokrin sistemlerinde bozulmalar olabilir.

Aşağıdaki listede şimdiye değin bilinen ve şüphelenilen endokrin sistemini bozan maddeler, kaynakları ve kategorileri verilmektedir.

Kaynaklar	Kategori	Madde
Tarımsal taşınma / Atmosferik taşınım	Klorlu Hidrokarbonlar (Üretimi durdurulmuş pestisidler)	DDT, dieldrin, lindane
Tarımsal taşınma	Kullanımı olan pestisidler	Atrazine, trifluralin, permethrin
Limanlar	Gemi boyalarında kullanılan biyosit	Tributyltin (Organik kalay bileşiği)
Endüstriyel ve evsel atıklar	Alkilfenoller (Deterjanlarda kullanılan non-iyonik yüzey aktif maddeler)	Nonil fenol etoksilat
Endüstriyel atıklar	Ftalatlar (PVC imalatında kullanılan plastizörler)	DOP, DDP, BBP, vb
Evsel arıtma Tarımsal taşınma	Doğal Hormonlar (Hayvanlar tarafından üretilen); sentetik steroidler (doğum kontrol hapları); bazı antiromatizmal ilaçlar	Estradiol, estrone, testosterone; ethynyl estradiol; ibuprofen; diklofenac
Kağıt fabrikası atık suyu	Fitoestrogenler (bitkilerde bulunur)	Isoflavonlar, lignanlar

III. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ 3rd INTERNATIONAL PACKAGING CONGRESS & EXHIBITION

Beşinci AB çevre eylem programında (1992 – 2000) amaçlanan “Sürdürülebilir Kalkınma” olmuştur. Bu kapsamda; atmosferik kirlenmenin önlenmesi, sucul kirlenmenin önlenmesi, toprak kirlenmesi ve azalmasının önlenmesi, doğanın ve doğal yaşamın korunması, kentsel çevrenin korunması ve atık yönetimi konularında yasal ve teknik çalışmalar yapılmıştır.

Altıncı AB çevre eylem programının (2001 – 2010) sloganı ise “ÇEVRE 2010: Geleceğimiz, Seçimimiz” olmuştur. Dört öncelikli eylem alanı saptanmıştır: İklim Değişikliği, Doğal Yaşam ve Biyolojik Çeşitlilik, Çevre ve Sağlık, Doğal Kaynaklar ve Atık Yönetimi. Çevre ve Sağlık ana eylem alanında kimyasalların risk yönetiminin geliştirilmesi ve tüm politikalara ve standartlara göre önceliğin verilmesi ilke olarak yer almıştır.

AB; 27 Şubat 2001 de sürdürülebilir kalkınmayı hızlandırmak amacıyla “Gelecekte Kimyasallar Politikası İçin Bir Strateji” geliştirilmesine yönelik bildirge yayınlarak 1981 öncesi mevcut kimyasalları da kapsayacak tek bir sistem (REACH) altında bilgilerin toplanmasını ve 1 tonun üzerindeki tüm kimyasallar için kayıt zorunluluğu getirilmesini kararlaştırmıştır. Bu sistem, şimdiye değin çok sayıda değişik direktiflerle tanımlanan maddelerin kayıt edilmesi, ruhsatlandırılması gibi tüm basamakları kapsayacaktır. Dolayısıyla, Avrupa kimya sanayi daha büyük sorumluluğa girecektir. Avrupa Birliği uyum çalışmalarının hızlandığı ve aday ülke olma yönünde büyük çabaların gösterildiği bugünlerde, Ülkemizdeki kimya sanayi de insan sağlığını ve çevreyi korumanın “sürdürülebilir kalkınma” açısından önemini kavrayarak ve ÇEVRE 2010: Geleceğimiz, Seçimimiz sloganıyla da başka geleceğimiz ve başka seçimimiz olamayacağı bilinciyle ve sorumluluğu ile hareket etmelidir.

METAL VE CAM AMBALAJ
GLASS AND METAL BASED PACKAGING

CONSUMER CONVENIENCE BY PACKAGING

Evert van de WEG

Packaging is 'the skin' around Fast Moving Consumer Goods, the category for which we work in the first place. The main functions of packaging are: physical protection, presentation/information, brand recognition and giving consumer convenience during the use of the product.

There are huge differences in packaging expenditure per continent and per country. Japan shows the highest spending on packaging (US \$ 490 per capita), which is 36 times higher than the rest of Asia – Pacific (approx. US \$ 13).

Western Europe is closely followed by the United States. Just a figure: if the per capita expenditure in the rest of the world would rise at half the level of Western Europe the packaging industry world-wide would expand fourfold!

The use of packaging per capita is correlated to the buying power of consumers in a particular country, to the structure and development of the 'filling' industry, the presence and structure of the packaging industry and the presence and structure of the food and non-food retail business. Of course in supermarkets consumers have to serve themselves and the goods have to be pre-packed on the shelves.

There is a certain hierarchy in the packaging functions. The wealthier the society, the more the presentation, brand recognition and consumer convenience functions of packaging become important. Physical protection is then more seen as simply a condition. Of course in such a society the logistic structure and the transport conditions are better developed so that the physical protection function gets less attention.

And all this has to be seen against the background of the different technical and economical possibilities of the available packaging materials and technologies like glass, board, Tetrapak – like systems, metals (steel and aluminium), plastics and PET as a special category of plastics.

I. The role of Marketing

Companies which put a 'Fast Moving Consumer Good' product on the market in the Western hemisphere have to take into account the competitive environment. The potential consumers often have more choices and the product responding best to the consumers' wishes and having the best price/value relation gains the highest market share (of course promotion and advertising can influence this).

III. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ **3rd INTERNATIONAL PACKAGING CONGRESS & EXHIBITION**

The role of the supermarket chains in the total supply chain develops into a very powerful one. Based on sophisticated measurement of the profitability of products on their shelves they often decide about the fate of products.

Packaging plays increasingly a role in the level of consumer satisfaction and thus it can make a difference in this whole powerplay for the favour of the consumer.

Consumers become more and more demanding and all packaging materials develop constantly. Therefore it is vital that metal packaging and in our case tinplate packaging fulfils better and better the demands of consumers regarding their convenience if it wants to keep or improve its position. For that purpose it is necessary to listen systematically to consumers by consumer research.

Convenience consumers expect from packaging

Some years ago we did consumer research about food cans in the Netherlands. It was qualitative research with a representative sample of consumers (where you question selected consumers in depth about their likes and dislikes).

The outcome of such research is not necessarily an objective truth; it is the perception of the majority of the consumers. And yes, it is the judgement of European consumers but the lessons may be pretty valid here as well.

Some common judgements of consumers:

II. Strong points of food cans

- The storage convenience
- The ease to use the contents
- The long shelf life
- Stackability
- Unbreakability
- Not transparent

III. Weak points of food cans

- Difficult to open (can opener, sharp edges)
- Not reclosable
- Contents are not really healthy, not fresh
- Inferior quality (emergency ration)
- Have no modern image (old-fashioned, exist since ages)
- Environmentally unfriendly
- Much waste (take a lot of space in garbage bins)
- Not transparent (sometimes a disadvantage)
- Not microwaveable

Suggestions by consumers to tackle the weak points:

- **Difficult to open:**

Steel Easy Opening ends exist in Europe since the 1970's but they were poor in quality: ring pull tabs broke off, the opening force was high, they were expensive.

In 1990 less than 5 % food cans (of the total of around 30 billion food cans in Europe) had E.O. ends. Beginning of the 1990's a breakthrough came: Mars adopted E.O. ends (type EOLE from CCS) for its petfood range and in 2001 already more than 8 billion cans have E.O. ends.

IV. And the ends are much better now: opening forces of 80 Newton went down to 40 Newton. CCS puts its EOLE 3 on the market and Impress tries to improve even that quality. And you will be amazed what still is possible in this area.

V. Nevertheless I am convinced (also backed by this consumer research) that consumers simply prefer softer materials for an opening end than the rigid steel ends with the sharp edges. Strangely enough consumers perceive cans with peelable ends as containing fresher food (probably because of the association with fresh dairy products, all sealed with peelable ends). Therefore I do believe in Easy Peel concepts where a metal foil can be peeled off from a ring. And consumers tell it in research: we prefer peelable ends. Small problem: the current peelable end, with an aluminium foil sealed on a ring is still expensive. Roughly speaking: if an Open Top end costs 100, a steel E.O. end will cost 200 and an Easy Peel end will cost > 300.

VI. Moreover, dependent on can sizes there are currently still limitations for retorted foods because of pressure control during retorting.

VII. A very promising development is the Direct Seal development where an aluminium foil tagger is sealed directly to the top of the can without the use of a ring. Impress put this development recently on the market for certain coffee products. This system can only be applied for dry products.

VIII. As a conclusion I see a promising market for many more steel E.O. ends but most certainly for peelable opening ends as well.

- **'Not reclosable'**

This is an important point for consumers in particular when the contents are not emptied in one time. A reclosable can combines 'the best of two worlds'. Screw caps on cans (e.g. tobacco cans) exist since decades but they are expensive, require a long twist and are old-fashioned. In Japan very nice cans with screw caps exist

III. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ 3rd INTERNATIONAL PACKAGING CONGRESS & EXHIBITION

for coffee but they are very expensive. Only recently some modern approaches are made. The Austrian company Vogel & Noot developed their Easy Twist and the Italian coffee company Illy has a tremendous success with their coffee can + modern screw cap. I know from my own experience that this development is a tough job particularly for retortable products.

But the company coming up with a working reclosable can will be rewarded by the consumer, I think.

- **'Contents are not healthy, not fresh/emergency ration/food cans look similar for ages'**

We know that scientifically spoken retorted food in cans can contain as many vitamins or more than fresh foods contain (by better processing etc.).

To solve a part of the perception problem canners in Europe apply since 10 years internal white lacquers as a standard and the effect was very positive. It simply looks very hygienic. The additional costs were a hurdle in the beginning but when the internal white lacquer became the standard the price difference became minimal.

Other valuable comments from consumers we interviewed and which we should take seriously were: labels should convey a message of quality, freshness and health. Consumers found printed cans instead of labeled cans also of a higher quality. And the lesson we learned in many European countries is that we have to inform/educate constantly the consumers about the quality. In various countries programs are running for this purpose. And we have seen that it is certainly not in the best interest of the canned food industry and the can industry that some canners offer bad quality in cans, even when it is at a low price. In the end the effect is very destructive for the whole industry.

It is in the interest of the industry to encourage the creation of strong brands as they are a guarantee for quality. In Europe there are several examples for that (Bonduelle, Campbell, Unilever, Lavazza, Illy, Mars, Nestlé etc etc).

Other suggestions to break with the old-fashioned image of canned food were: go away from the traditional cylindrical shape, go to square or rectangular shapes but keep the advantages of the current cans (stackable, no denting, easy emptying, no sharp edges). This is quite a challenge but some concepts are on its way (the Le Carré can of Corus, rectangular vegetable cans in France etc).

Very nice can shapes are being used now in the fish and paté market in Europe: nicely printed, bowl- shaped cans with an Easy Peel end. The idea is that consumers eat directly from this beautiful can, e.g. a salad. The companies Saupiquet and Heinz took the lead in this development.

III. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ 3rd INTERNATIONAL PACKAGING CONGRESS & EXHIBITION

- **‘much waste’**

In Western Europe, especially in urban areas, this is a problem: consumers have limited space to store their household waste and empty food cans take much space in the garbage bin. Preferably consumers would have ‘crushable’ cans.

Canmakers have been thinking of various solutions: building in beads into cans, using two E.O. ends on top and on the bottom etc.

- **‘environmentally unfriendly’**

This was the public perception in large parts of Europe amongst consumers, consumer pressure groups, government officials, politicians for a long time. Cans were a symbol of the ‘throw away’ society.

In the last 25 years much was done in Europe, in every country and under the pressure of the European Union, to increase the recycling rate of steel. And these efforts were very successful. In countries like Germany and Holland the steel recycling rate lies around 80 % and in the European Union the overall steel recycling rate is over 50 %.

The public perception of steel cans became much more favourable and on the other hand environmental friendliness of packaging materials became less of an issue than 10 years ago. Nevertheless each time again in various countries and in Brussels the threat of highly limiting measures (like e.g. deposits on beverage cans) pops up again. A major task here remains: give information to the public, over and over. This can be done in (costly!) campaigns but cheaper and more effectively by seeking free publicity.

- **‘not transparant, not microwaveable’**

I am afraid these properties are inherent to our material tinplate and we can not do much about this.

Conclusion:

I think I showed with this confrontation of the consumer demands for convenience and the responses so far by the whole supply chain the gap which still exists between the demands of consumers and our fulfilment so far.

It is clear that there is still a lot of work to be done to reduce that gap and to capitalise on the potential of our still so promising tinplate packaging.

September 2003

AMBALAJ SANAYİNDE KOROZYON

CORROSION IN PACKAGING INDUSTRY

Mehmet ERBİL

Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Adana

ÖZET

Ambalaj sanayi genel anlamda tüm paketleme işlemlerini kapsamakla birlikte, burada söz konusu olan metalik malzemelerdir. Yaygın olarak kullanılan metaller ise kalay, çelik ve alüminyumdur. Çelikler, yüzeyleri kalayla ve/ya da oksitlerle kaplanarak kullanılır. Gıda sanayinde, gıdaların farklı içerikleri nedeniyle, korozif ortamın bileşimi çok önemlidir. Ortamın korozifliği ve inhibitör etkileri birlikte gözlenir. Gıdanın bileşimine bağlı olarak kaplama ya da kaplanan metal korozyona uğrayabilir. Korozyon daha çok çukur oluşturarak ya da örtü altında gelişir. Gıdanın içeriği, asitliği, viskozitesi ve katkıları korozyonda etkin parametrelerdir. Nitrat içeriği korozyonu hızlandırıcı etki yapar. Ambalajlama sırasındaki ortam sıcaklığı, kaplama kalınlığı, kaplamanın tanecik büyüklüğü, kaplanan çelik malzemenin bileşimi ve özellikle Cu, S, P içerikleri korozyonda etkindir. Tüm parametrelerin genel yaklaşımlarla izlenmesi güçtür. Her ambalaj sanayinde, gıdanın türüne bağlı olarak, kullanılacak malzemenin seçimi ve gıda içeriğine göre, korozyonun gidişini ve denetimini yapan etkili bir korozyon izleme biriminin olması gerekir.

ABSTRACT

In general use, the packaging industry includes all kinds of food technologies involving a certain packaging process, but in this paper, it was used for industries that involve the use of metal based packaging materials. The most common metallic materials used in this area are said to be tin (Sn), aluminium (Al) and stainless steel (either tin coated or protective oxide coated). These materials are known to be very resistant against the corrosion, in general, but the variability of corrosive environments provided by various foods to be stored brings about the corrosion problem. Because, each kind of food presents a unique composition with its innumerable contents and when they contact with the environment, they absolutely change the conditions. As a result, some of them may have an inhibiting effect on the corrosion of the packaging materials as some others may have an accelerating effect. In food industries, the corrosion problem is more important in aspect of pollution of the stored food, rather than the loss of the packaging material. Today, the packaging materials used are known to consist of two or three layers, one main material at the bottom, a metallic coating and/or organic coating at the top. In the case of a metallic coating like Sn is used, the nature of content determines which will corrode, whether the underlying metal or the coating

supposed to be the protective layer. When the top coat fails to protect the underlying metal, the corrosion process usually follows a mechanism corresponding to pitting corrosion and/or filiform corrosion. The most essential parameters which could influence the corrosion process are said to be, the acidity, viscosity and the additives of content of the can. For example, the excess of nitrate ions (NO₃⁻) makes an accelerating effect on corrosion of packaging material. Also, the packaging conditions like temperature, the thickness and the nature of the coating, the composition of the coated substrate material are very effective on corrosion process. Especially when steel materials were used the performance of the coating and the corrosion resistance of the material depends on the amount of Cu, S, P contents. Since there are innumerable parameters affecting the corrosion phenomenon and very spectacular conditions are faced in food industry, it is very hard to handle any corrosion process with general approach. Therefore it was suggested that a private corrosion monitoring and handling unit must be included in any food industry branch involving metal based packaging materials. This unit could have the chance to investigate all the possible problems and parameters depending on food content and/or packaging materials and processing conditions, by doing so fast and effective solutions could be produced easily.

1. Giriş

Ambalaj sanayi, genel anlamda tüm paketlemeleri içerirse de; burada söz konusu olan genel olarak gıda sanayidir. Günümüzde gıdaların insanlara ulaştırılması ve bazı gıdaların belirli zaman dilimlerinde depolanarak kullanımının zamana yayılmak istenmesi nedeniyle, gıda sanayinde ambalaj malzemelerinin özellikleri önemli olmaktadır. Gıdaların saklanması amacıyla malzemeler, her şeyden önce inert olmalıdır. Gıda içinde zehirli ya da tadını bozucu girdiler olmamalıdır. Saklanacak gıda için uygun olmalı ve hazırlama, depolama, taşıma aşamalarında termal ve mekanik dayanıma sahip olmalıdır. Kullanım ömrünü tamamlayan bu malzemelerin çevre ile de uyumlu olması gereklidir. Geri dönüşlü ya da kolayca yok edilebilir olması istenir. Petrol ürünlerinden olan ve doğada çok uzun süre kalabilen polimerik maddeler bu yönden uygun değildir. Yukarıda kısaca değinilen özelliklere uygun malzemeler çok değildir. En yaygın olarak kullanılanları; kalay, kalay kaplamalı ya da kaplamasız çelikler, alüminyum, kağıt ve plastiklerdir. Bu malzemelerin kullanımında, bir çok olumlu ve olumsuz yönleri dikkate alınarak uygun ambalaj malzemesi seçilmektedir. Ancak korozyon açısından ele alındığında, metalik malzemeler konumuz kapsamındadır. Metalik malzemelerin güvenilirliğini artırmak amacıyla yapılan laklama da korozyon koşullarının oluşumunda etkili olduğundan konumuzu yakından ilgilendirmektedir.

2. Ambalaj Sanayinde Kullanılan Metaller

Ambalaj sanayinde en yaygın olarak kullanılan metal kalaydır. Kalayın dayanım zayıflığı ve ekonomik olmaması nedeniyle, genel olarak tek başına

III. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ 3rd INTERNATIONAL PACKAGING CONGRESS & EXHIBITION

kullanılmaz. Çeliklerin üzerine sıcak daldırma ve/ya da elektroliz yardımıyla kaplama yapılarak kullanılır. Böylece mekanik dayanım çelikle, korozyona karşı dayanım ise kalay ile sağlanmış olur. Sıcak daldırma ile kalay kaplama 1840 yılından bu tarafa bilinmektedir. Kalay kaynaklarının gittikçe azalması ince kaplamanın önemini artırmıştır. Elektro kimyasal kaplama 1934 yılından sonra yapılmaya başlanmış olup ISO 1111 ve Euronorm 145-78 e göre 0,15-0,49 mm kalınlığında kalay kaplamalar yapılmaktadır. Elektrolitik kaplamalarda istenilen kalınlığın sağlanması olanaklıdır. Ancak çok ince kaplamalar, poröz olması nedeniyle korozyona karşı çok dirençli değildir. Gıda ambalajı amacıyla yapılan kalay kaplamalarda, genel olarak iç yüzey dışa göre biraz daha kalın kaplanmaktadır ve gıdanın türüne göre bunların standartları mevcuttur.

Kalay kaplamalar, parlak metalik görüntü, kolay şekillendirilebilme, katı oluşu, kaynak ve lehim yapılabilir olması ve korozyona karşı dirençli olması gibi önemli avantajlara sahiptir. Demir ile kalay arasında $FeSn_2$ bileşimli alaşımı oluşması korozyon direncinin daha da artmasına neden olmaktadır. Ambalaj sanayinde kullanılan bir diğer metal alüminyumdur. Hafif olması, atmosferik korozyona karşı dirençli olması, kolay şekillendirilme, ısı iletkenliğinin iyi olması gibi avantajları yanında, sülfür kirlenmelerine karşı dirençli olması, kalay ve kurşun kirliliğine neden olmaması da alüminyumun avantajlarıdır. Ancak, kaynak ve lehim tutmaz, kalay kaplamaya göre pahalı, çeliğe göre az dirençli, asitli gıdalar için raf ömrünün kısa olması kullanımda sınırlayıcı parametrelerdir.

Kalaysız çelikler de ambalaj sanayinde kullanılan malzemelerdir. Bu çelikler krom oksit, fosfat, alüminyum ve nikel gibi kaplamalarla kullanılabilir. Korozyona karşı asıl koruyucu olan yüzey kaplamaları olduğundan, saklanacak gıdanın tür ve bileşimine göre kaplamanın türü seçilir. Yağların koruyucu özelliğinden ve/ ya da laklama ile bu kaplamaların korozyon direnci artırılmaya çalışılır. Kalay kaplamalarda olduğu gibi çelik yüzeyindeki değişik kapatıcı örtülerin por yapısı da korozyon açısından önemlidir. Her zaman için çukur korozyonu riski vardır. Ambalaj malzemelerinin korozyonu sonucu gıda içine girebilecek olan kalayın bir çok sağlık sorununa neden olduğu belirtilmektedir. FAO/WHO tarafından kalay kirliliği limiti $2 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{gün}^{-1}$ olarak verilmektedir. Alüminyumun sağlık açısından önemli bir etkisinin olmadığı belirtilmekle birlikte, fosfat içeren ortamlarda zehirleyici etkisinden söz edilmektedir. Kompleks tuz yapılarına girmesi halinden bu risk artabilir. Krom da, kaplamalardan gıdalara geçebilir. Kromun bir çok enzimi aktive ettiği belirtilmektedir. Cr^{+3} zararlı olmadığı halde Cr^{+6} zehirleyicidir. Demir için halen bazı belirsizlikler olduğu ve $50 \text{ mg.gün}^{-1}.\text{kişi}^{-1}$ dozundan fazlasının zararlı olabileceği belirtilmektedir. Sözü edilen metallerin iyonları dışında, bu metallerin içerdiği safsızlıklardan ya da toprakta çok miktarda bulunduğu için gıdalara kolayca girebilen kurşun da enzim sistemini tahrip ettiği için sağlık açısından önemlidir. Korozyon ürünlerinin yanında kurşunun da kirlilik olarak izlenmesi gerekir. İfade edilenlerden kolayca anlaşılabileceği gibi, ambalaj sanayinde kullanılan metalik malzemelerin

korozyonu, malzemenin kendi ömründen çok gıda içine saldırdığı kirlilik açısından önemlidir.

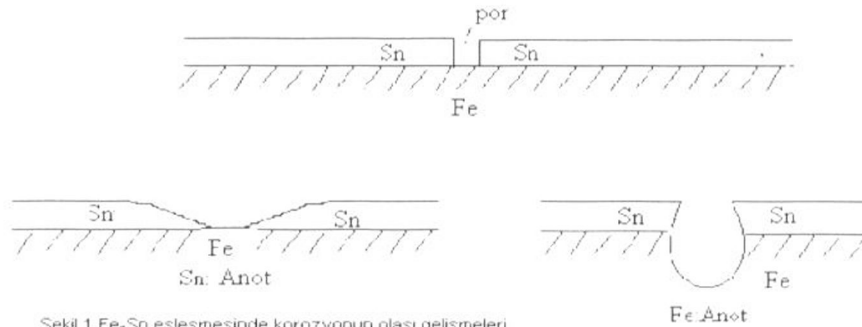
3. Ambalaj Sanayinde Kullanılan Metallerin Korozyon Davranışları

Ambalaj malzemelerinin korozyon davranışları temas halinde bulundukları gıdanın içeriği ile çok yakından ilişkilidir. Gıdanın bileşimi, içeriğinde bulunan iyon türleri ve özellikle kompleks yapıcı iyonlar korozyonunun gidişini yönlendirir. Ortamın fiziksel koşulları da bu olayda etkilidir. Bu etkilerin ayrıntısına girmeden önce metalin beklenen davranışlarını temel düzeyde ele almak gerekir. Her bir metal ile ilgili temel davranışlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

Gıda ile temas halinde bulunan kalayın doğrudan korozyonu olasıdır. $\text{Sn}^{+2} + 2e \leftrightarrow \text{Sn}$ dengesinin standart potansiyeli -0,136V olup, gıdaların pH aralığının genel olarak 3-6 olduğu ortamlarda kalayın oksitlenmesi olasıdır. Ancak bu malzemelerin korozyonu daha çok galvanik etki altında gerçekleşir. Kaplamanın porları içinde çelik, dış kısımda kalay kaplama olduğundan bu galvanik eşleme Fe-Sn, Fe-FeSn₂, Sn-FeSn₂ şeklinde olabilir. Koşullar standart olmamakla birlikte kıyaslamak amacıyla standart potansiyellere bakılacak olursa;

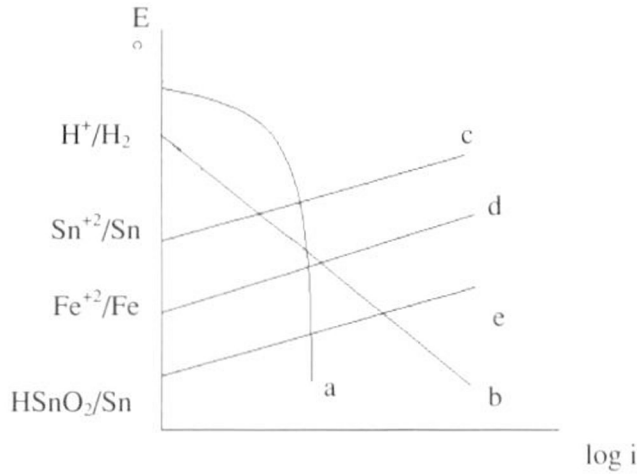


1 ve 2 dengeleri uyarınca por içinde demir çözünür, çukur korozyonu olur. 2 ve 3 dengeleri metalik kalayın çözünebileceğini göstermektedir. 1 ve 3 dengeleri ise, kalayın kompleks yaparak çözünebileceğini, buna karşılık demirin korunabileceğini ortaya koymaktadır. Buna göre Fe-Sn eşleminde hangisinin anot olup korozyona uğrayabileceği ortamın yapısına bağlı olacaktır. Fe-Sn eşleminin korozyonu şematik olarak Şekil 1 de, bu şekle göre olası polarizasyon eğrileri de Şekil 2 de gösterilmiştir.



Şekil 1 Fe-Sn eşleşmesinde korozyonun olası gelişmeleri

Şekil 2 de gösterilen polarizasyon eğrilerinin arasına FeSn_2/Fe ve FeSn_2/Sn çiftleri ile ilgili akım-potansiyel eğrileri de yerleştirilebilir. Zira, FeSn_2 bileşiği oldukça karardır ve demire karşı etkin bir katot olması beklenir. Gene yukarıda değinilen nedenlerle Sn için de bir katot etkisi yapması olasıdır.



Şekil 2 Fe-Sn eşleşmesinde etkin olabilecek denge potansiyellerinin kıyaslanması; a ve b sırası ile oksijen ve hidrojenin indirgenmesi ile ilgili polarizasyon eğrileri, c,d ve e sırası ile Sn^{2+}/Sn , Fe^{2+}/Fe ve HSnO_2/Sn çiftlerinin oksitlenme yönündeki polarizasyon eğrileridir.

Kalay kaplı çeliklerde ortam ile temas halinde kalay iken, kalaysız çeliklerde kaplama genel olarak krom oksittir (Cr_2O_3). Alüminyum malzemelerde ise kaplama Al_2O_3 bileşimli oksit olup, korozyon yine porlar içinde metal çözünmesi şeklinde gerçekleşecektir. Yüzey kaplamasının kalay ya da herhangi bir oksit olması korozyon koşullarında katodun özelliklerini belirler. Genel olarak porun içi anottur ve metal por içinde çözünür. Bu nedenle en az por içeren kaplamaların yapılması gereklidir. Por sayısı hiçbir zaman sıfırlanamadığı için yüzey lak ile kapatılarak korozyon direnci artırılmaya çalışılır. Ancak her hangi bir nedenle lak tabakasının hasar görmesi, çizilmesi vb. örtü altı korozyonunun başlamasına neden olur. Çukur ya da örtü altı korozyonunun gelişmesi benzer olduğundan, olayın başlaması halinde lakın koruyucu özelliği yok olur. Hatta örtü altı korozyonunun gelişmesine yardımcı olur. Özet olarak, ambalaj sanayinde görülen korozyon kalay yüzeyinde doğrudan gelişende olduğu gibi genel korozyon, porlarda gelişen gibi yerel ya da çukur korozyonu, lak altında gelişende olduğu gibi örtü altı korozyonu şeklindedir. Ambalaj malzemesinin dış yüzeyinde de

korozyonun gelişeceği açıktır. Ancak, bu korozyon “atmosferik korozyon” olarak adlandırılabilir. Genel olarak atmosfere açık her malzeme yüzeyinde olması olasıdır. Konumuza özgün değildir.

4. Konserve kutularının içinde gelişen korozyonu etkileyen parametreler

a-Gıdanın bileşimi: Bileşim tam olarak bilinmez, bileşenlerin iki yönlü etkisi olabilir. pH ve içeriğindeki iyon türlerine bağlı olarak ortam korozif olabileceği gibi, korozyonu önleyici de (inhibitör) olabilir. Her iyon türünün etkisi farklı olup sözü edilen etki toplam etkidir.

b-Asitliğin etkisi: Genel olarak asitlik arttıkça korozyonun hızlandığı düşünülür. Bu her zaman doğru değildir. Örneğin, yapılan araştırmalara göre Bektaş üzüümünden daha az asitli olan beyaz kiraz daha koroziftir. Sitrik asit az ise kalay korozyonunda inhibitör, çok olduğu zaman korozif etki yapar. Bu etki alüminyum malzeme için de geçerlidir. Organik asitlerin korozifliği, asitliğinden çok iyonların kompleks yapıcı özelliğine bağlıdır.

c- Viskozitenin etkisi: Genel olarak gıdanın viskozitesi ile korozifliği ters orantılıdır. Bu durum ortamın iletkenliğinden ileri gelir. Doğal olarak viskoz ortamlar daha az iletken ve böylece korozyona daha dirençlidir. Bu arada şekerli gıdalar inhibitör etkili iken diyet gıdalar daha koroziftir.

d-Doğal pigmentlerin etkisi: Bu etki pigmentin türüne bağlı olarak farklılık göstermekle birlikte belirli bir sistematiği bilinmemektedir. Örneğin renkli meyvelerde bulunan anthocyanin korozif iken beta karoten korozyona karşı duyarsızdır.

e-Katkıların etkisi: Katkılar içerisinde şeker ve tuz önemlidir. Genel olarak SO₂ olmayan şeker korozyonu önler. Tuz genelde koroziftir, ancak bazı araştırma sonuçları asitli koşullarda eklenen tuzun kalay korozyonunu yavaşlattığını ama demir korozyonunu arttırdığını göstermektedir. Bu gözlem tuzda bulunan klor iyonlarının organik asit moleküllerinin yüzeyde adsorpsiyonun kolaylaştırması ile açıklanabilir (sinerjistik etki). pH:2,5 ile 4,0 aralığında azot içerikli gıda boyalarının indirgenerek korozyonu hızlandığı saptanmıştır. Bir çok et esaslı gıdada sülfür bulunduğundan, etli gıdalar koroziftir.

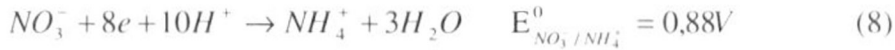
f- Nitrat(NO₃⁻) iyonlarının etkileri: Metallerin korozyonunu etkileyen temel katodik tepkimeler oksijen ve /ya da hidrojen indirgenmesidir:



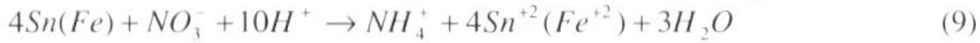
Bu tepkimeler dışında korozif ortamlarda bulunan ve korozyonu söz konusu metale göre daha pozitif denge potansiyeline sahip her madde ya da iyon katodik tepkimeyi üstlenebilir. Gıda sanayinde, gıdalar ambalajlanırken, bir başka deyişle konserve hazırlanırken, içerisinde oksijen bırakılmamaya özen gösterilir. Ancak sulu ortamlarda hidrojen iyonu her zaman vardır. Çoğu gıdaların organik asit içeriği yeterince yüksek olduğundan ortamda hidrojen iyonu yeterince bulunur.

III. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ 3rd INTERNATIONAL PACKAGING CONGRESS & EXHIBITION

Hidrojen indirgenmesi, H₂ çıkışı ile yürüdüğü için bu olayın gerçekleşmesi halinde hacim artışı ve kutuların patlaması söz konusu olabilir. Bu durum bazı koşullarda görülse de yaygın değildir. Bunun nedeni özellikle kalay üzerinde hidrojen aşırı geriliminin çok yüksek olmasıdır. Kapalı ortamlarda hidrojen gazı çıkışı olmaksızın korozyon oluyorsa ortamda oksitleyiciler var demektir. Oksitleyicilerin en önemlilerinden biri de NO₃⁻ (ya da bir basamak indirgenmiş hali nitrit, NO₂⁻) iyonlarıdır. Bu iyonlar nitratlı gübreler nedeniyle topraktan bitkiye oradan da ambalaja girer. Bu iyonların bir başka kaynağı da konservelerin hazırlanması aşamasında kullanılan nitrat bakımından zengin sularıdır (doğal kaynak sularının yataklarından, tarım arazisi üzerinde açılan kuyulardan vb.). İkinci dünya savaşı sırasında nitratça zengin olduğu bilinen domates, ıspanak, yeşil fasulye konservelerinde hızlı kalay aşınmasının gözlemlendiği belirtilmektedir. Taze yeşil fasulyede nitrat içeriğinin 425-880 ppm dolayında olduğu, 26 ppm in altına düşürülürse kalay aşınmasının durduğu literatürlerde belirtilmektedir. Bir başka çalışmada yaklaşık 155 ppm nitrat içerikli yeşil fasulye, kalay kaplamanın laklanması halinde 2 yıl kadar korunabilmektedir. Nitrat iyonlarının katodik tepkimeleri aşağıdaki şekilde yürür:



Bu tepkimelerle ilgili standart potansiyellerden görüldüğü gibi, nitrat ya da nitrit bulunan ortamlarda hem kalay hem de demir korozyona uğrar.



Ortamın standart koşullarda olmaması genel davranışı fazla etkilemeyip sadece polarizasyon karakteristiklerinde farklılıklar oluşturacaktır. Yumuşak sularda kalay ve demir için korozif olan nitrat iyonlarının bu etkisi fosfat katkıları ile hızlanmaktadır. Yumuşak sularda nitrat içeriğinin 7-8 ppm i geçmemesi gerektiği belirtilmektedir. WHO içme suları için nitrat içeriğinin azot (N) bazında maksimum 10mg/L (nitrat olarak 45 mg/L) olmasını önermektedir. Gıdaların içerdiği iyon miktarlarının mevsimle de ilişkili olduğu, ıspanak konservelerinde nitrat içeriğinin az olabilmesi için ilkbahar ıspanağının tercih edilmesi, sonbahar ıspanağında ilkbahar ıspanağına göre 2-3 kat daha fazla nitrat bulunduğu belirtilmektedir.

Değişik çalışmalar, sülfürlü bileşiklerin ve trimetilaminoksitin pH=2,8-8,0 aralığında (pH=4,0 de maksimum) kalay korozyonunu hızlandırdığını ortaya koymuştur. Bazı örnek korozif bileşenler Çizelge 1 de toplu halde verilmiştir.

Çizelge 1. Bazı korozyon hızlandırıcılar

Hızlandırıcı	İndirgenme tep.	Çözünen Sn miktarı (mol)	Max. İçerik (mg/kg)
SO ₂	SO ₂ → H ₂ S	3 Sn	4,5
S	S → H ₂ S	1 Sn	67,5
NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻ → NH ₄ ⁺	4 Sn	32,5
(CH ₃) ₃ NO*	(CH ₃) ₃ NO → (CH ₃) ₃ N	1 Sn	160,0
O ₂	O ₂ → H ₂ O	2 Sn	22,5

* trimetilaminoksit (TMAO)

Literatürlerden edinilen bazı önemli bilgiler aşağıda belirtilmiştir:

- Sıcak daldırma ile kalay kaplama yapıldığında, elektrolitik kaplamaya oranla korozyon direncinin daha fazla olduğu,
- Şeftali nektarı ve mangonun korozyonu hızlandığı,
- Domatesin korozifliğinin, hidroksimetil furfural, dehidroaskorbik asit, diketoglikonik asit ve dimetil pektin oluşumu ile ilişkili olduğu,
- Domates suyunda , su/katı sınırı dolayında korozyon olduğu, pH= 3,5-3,7 dolayında korozyonun en az olduğu,
- Kırmızı biberin, yeşil biberden daha korozif olduğu belirtilmektedir.

Metalik malzemeler her koşulda korozyondan etkilenir. Korozyonun oluşma koşul ve nedenlerini tanımak, önlem alabilmek içindir. Alınan önlemlerle, hiçbir zaman korozyonun tamamen önlenileceği düşünülmemelidir. Ancak, belirli oranlarda yavaşlatılabilir. Bunun anlamı, her durumda gıda içine korozyon ürünü girecek demektir. Buna nereye kadar izin verilebileceğini insan sağlığını tehdit edebilecek sınır belirler. Bu sınırın da ülkeden ülkeye farklı olduğu görülmektedir. Bazı ülkelerde konserve gıdalardaki kalay içeriğinin 250 ppm olabileceği belirtilirken, bazı ülkelerde bu sınır 150 ppm dir. Chang'ın patentine göre, %0,1-0,2 oranında sistinhidroklörürün ortama eklenmesi ile gıdanın kalay içeriği 12 ay boyunca 300 ppm in altında kalmaktadır. Bikarbonat ile pasifleştirme de kalay korozyonunu azaltmaktadır.

Yukarıda değinilen ve korozyonda etkili olduğu belirtilen parametrelerin çokluğu ve her birinin koşul değişikçe etkinliğinin de farklılık gösterdiği dikkate alınır, gıda ambalajı sanayinde etkin çalışan ve her koşulu süzen iyi bir korozyon laboratuvarının olması gerektiği ortaya çıkmaktadır.

5. Proses değişkenlerinin korozyona etkisi

Proses değişkenleri, korozyonun başlama aşamasında özellikle önemlidir. Kaplama öncesi hava alma işlemi ile ortamdan oksijen uzaklaştırılır. Bu aşamada belirli oranlarda askorbik asit eklenerek oksijen etkisi önemli ölçüde azaltılabilir.

III. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ 3rd INTERNATIONAL PACKAGING CONGRESS & EXHIBITION

Doldurma sıcaklığının yükselmesi yüzey filminin bozulmasına neden olur. 22 °C de yapılan bir doldurma işleminde raf ömrü 35 °C de doldurulana göre 3 kat artmaktadır. İşlem sıcaklığı soğutma ve depolama koşulları da korozyonda etkindir. Depolama koşulları sıcaklık bazında iç kısma yansırken ortam kirliliği ve nem dış yüzey korozyonunda daha önemlidir. Sülfür içerikli gıdalarda kahverengi ve siyah renkli lekeler oluşur 70°C nin üstünde H₂S oluşumu artar. H₂S amino asitlerden kaynaklanır. H₂S oluşumu etli gıdalardaki bozunma ile ilgili olup, bu nedenle pH da korozyonda belirleyicidir. H₂S etli gıdalarda enzim ve metal iyonu aktivitesini artırmaktadır. Ortamın alkalitesi arttıkça sülfür kirlenmesi de artmaktadır. Al, Fe, ve Sn iyonları H₂S oluşumunu katalizlemektedir. pH=5 te bu etkinin daha çok olduğu belirtilmektedir. Sülfür kirlenmesi sağlıktan çok görünümü etkiler. Anodik pasifleştirme sülfür kirlenmesini azaltmaktadır. Bu etki metal sülfür ve metal oksitlerin çözünürlüğü ile ilişkilidir. Al₂O₃ ve ZnO bazlı boyalarla sülfür kirlenmesi önlenmeye çalışılır.

6. Kalay kaplama parametrelerinin etkisi

Gıda sanayinde kullanılan kalay kaplamalı çelikler düşük karbonludur. İçerdiği S, Cu, P korozyonda etkilidir. Diğer bileşenler çok önemli değildir. Çelikteki Cu miktarı sülfürün (S) 2 katından az olmamalıdır (Cu₂S). S ve P olabildiğince az olmalıdır. Cu in % 5 i geçmesi halinde korozyonu hızlandırdığı belirtilmektedir. Bilindiği gibi çelikteki Cu adacıkları katot görevi yapar. Ortamda bulunan sülfürü bağlayacak kadar bulunması yeterlidir. Kaplama yapılan çelik malzemeler içeriklerine göre sınıflandırılarak farklı koroziyofliğe göre farklı çeliklerin kullanılması önerilmektedir. Raf ömrü kaplama kalınlığı ile doğru orantılıdır. Kaplama kalınlığı arttıkça porozite azalır. Bu nedenle sıcak daldırma ile kaplamalar daha kalın ve daha dayanıklıdır. Çok koroziyof ürünler için ek olarak laklama yapılır. Kaplamalar daima çıplak gözle görülmeyen çok sayıda por içerir. Kalay kaplı yüzeydeki çözünme ile gıda içine kalay iyonları geçerken, porların içinden demir çözünmesi de gerçekleşebilir. Hangisinin öncelikli, ya da birlikte gerçekleşeceği daha önce değinilen polarizasyon koşullarına bağlıdır. Kalay kaplama aşamasında FeSn₂ bileşimli metaller arası bileşiğin oluşması halinde bu alaşımanın korozyon davranışları beklenenden çok farklı olabilir. FeSn₂ alaşımasının (metaller arası bileşik) termodinamik olarak oluşabilir olduğu gösterilebilir. Sıcak daldırma ile kaplamada gerekli Fe/Sn oranı yakalandığında daha çok olmak üzere, elektrolitik kaplama koşullarında da en azından adacıklar şeklinde FeSn₂ oluşumu gerçekleşebilir. Kalay kaplamada kaplamanın tanecik yapısı da önemlidir. Genel olarak küçük tanecikli kaplama korozyona daha yatkındır. Sıcak daldırmada soğuma hızı elektrolitik kaplamada uygulanan akım şiddeti tane büyüklüğünü belirleyicidir.

7. Dış yüzey korozyonu

Dış yüzey ya kalay ya da oksitle kaplıdır. Ayrıca lakla kapatılır. Sert silme işlemi, kalay kaplamanın çizilmesi, paslı sepetlerde bekletme, kap üzerinde ürün

III. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ 3rd INTERNATIONAL PACKAGING CONGRESS & EXHIBITION

artıklarının bulunması, ürün sızması, soğutma sularının tuzlu olması, etiket kağıdının tuzlu olması, etiket ve kutuların nemli olması, deponun yeri, atmosferin bileşimi v.b dış yüzey korozyonunun gidişini belirler. Dış yüzey korozyonu özel koşullar bir tarafa bırakılırsa genel olarak “atmosferik korozyon “ kapsamında ele alınabilir. Ambalajlanan gıdanın etkisi, yukarıda belirtildiği gibi atmosferik koşullarda korozyonun başlaması ve gelişmesinde katkı yapma şeklindedir.

SONUÇ

Ambalaj sanayinde korozyon, kullanılacak metalik malzeme bakımından sınırlı olmakla birlikte, saklanacak gıdanın içeriği ve hazırlanması bakımından çok değişkenli olması, gıdalar içindeki korozyonun önceden tahminini güçleştirmektedir. Korozyon genelde çok bilinmeyenli bir olaydır. Gıdalarda ise bu parametreler daha karmaşıktır. Bu nedenle, gıda sanayinde kullanılacak malzemeler ve bunların hazırlanma koşulları, saklanacak gıdaya göre, önce literatür bilgileri derlenip sonra korozyon testleri yapılarak belirlenmelidir. Model çalışmalar yanıltıcı olabilir. Saklanacak gıdanın içinde doğrudan testler gerçekleştirilmeli, deneyler sadece metal ya da kaplı yüzeyinin incelenmesi ile değil, gıda içindeki korozyon ürünlerinin ve korozyona neden olması beklenen NO_3^- , S^{2-} v.b bileşenlerin izlenmesi ile gerçekleştirilmelidir. Gerçek koşullarda elde edilen denel veriler korozyonu azaltmada en etkin biçimde değerlendirilebilecektir.

KAYNAKÇA

1. Guidelines for can manufacturers and food canners, Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1986.
2. ÜNERİ, S., 1998, Korozyon ve Önlenmesi, Ankara
3. ERBİL, M:, 1984. Korozyon İnhibitörleri, SEGEM Yayınları, Ankara.
4. M. Porbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, (1996).
5. S.J.Pailing, Development in Food Packaging-1, Applied Science Publishers LTD, London, 1980.
6. R.Catala, J.M.Cabanes, J.M. Bastidas, corrosion Science, Vol.40, No:9, pp.1455, 1998.
7. F.Barilli, R.Fragni, S.Gelati, A. Montanari, Progress in Organic Coatings, 46 pp:91, 2003.
8. B.B. Katemann, C.G.. Inchauspe, A.Castro, A.Schulte, E.J.Calvo, W. Schuhmann, Electrochimica Acta, Vol 42., pp 1-7, 2003.
9. S.a.m. Refaey, S.S. Abd el Rehim, Electrochimica Acta, vol. 42, No: 4, pp.667,1996.
10. F.S.Boward, T.D.burleigh, A.T. Smith, Electrochimica Acta,vol:40, No:2, pp.201, 1995.

UÇUCU KOROZYON ÖNLEYİCİLER (VCI) VE VCI İLE
PAKETLEME MATERYALLERİ
VARIABLES ENCOUNTERED IN APPLICATIONS OF VCI

Mehmet GENCER, Serdar Gökhan ÖZÇELİK, Yelena L. SHANINA*

Fibro-NTI Ürün Geliştirme ve Pazarlama A.Ş.

*Northern Technologies International Corporation

ÖZET

Endüstriyel ekipmanın önemli bir bölümünün depolanmasında, uzun vadeli korunma gereksinimi duyulur. Genel olarak, uçucu korozyon önleyicilerinin (VCI) kullanıldığı mevcut korozyondan korunma yöntemleri, yaklaşık olarak beş yıllık bir etkin hizmet ömrüne sahiptir. Bu bildiride metallerde korozyonun önlenmesi sürecinde VCI etkinliği ve etkin paketleme uygulamalarının bir özeti verilecektir. 20 yılı aşkın tecrübe kesin cevaplar sağlamaktadır; plastik paketlemede VCI yüksek derecede etkindir, çoğu durumda değerli ve kritik ekipmanın korozyona karşı korunmasında eşsiz çözümler sağlar. VCI teknolojisi, farklı türlerde metal kullanan tüm sanayi müşterileri için maliyet/performans faydaları sunar. Yeni VCI korozyon önleme teknolojileri, korunmanın gerektiğinde 5 yıldan fazla sürmesi için tasarlanmıştır. Bu metin, VCI formüllerine kullanılan nitrit ve ikincil aminler gibi pek çok aktif bileşene ilişkin sağlık ve güvenlikle ilgili konuların bir özetini sunmaktadır.

ABSTRACT

More than 20 years of experience with the protection of metals using volatile corrosion inhibitors (VCI) have convinced us of their utility. However, results can be unpredictable on occasions. This presentation will describe different VCI applications. Common application will be addressed and recommendations will be made which insure increased efficiency of corrosion protection. Problems as variable as the presence of fingerprints on the metals to be protected to the presence of bacterias in cutting fluids and other contaminations will be discussed.

VCI's are a class of corrosion inhibiting compounds with a finite vapor pressure. The chemical protection is delivered through space by VCI vapor condensing on a metal's surface. Once released, the molecules are disseminated throughout an enclosed air space to the site of corrosion by diffusion and convection. As such, the volatility of the compounds is simply a convenient means of applying the inhibitor.

It is desirable for a VCI to provide inhibition rapidly and to have a lasting effect. Therefore a compound should have a high enough volatility to saturate all

III. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ 3rd INTERNATIONAL PACKAGING CONGRESS & EXHIBITION

the accessible vapor space as quickly as possible, but at the same time it should not be too volatile so as to be lost rapidly through any leaks in the package or container in which it is used. The optimum vapor pressure of a VCI should be just sufficient to maintain an inhibiting concentration on all exposed metal surfaces.

Eventually the VCI molecules in an enclosure reaches saturation, that is, the rate of evaporation is equal to the rate of condensation. On a macro scale the system appears to be static even though a dynamic equilibrium is present.

The absolute temperature of an enclosure is always the controlling factor in this process because the higher the absolute temperature the higher will be the vapor pressure of the VCI compound (see figure 3), so when "saturation" of an enclosure is reached at a higher absolute temperature there will be more VCI molecules in the air of that enclosure than there would be if the enclosure was at a lower absolute temperature.

Figures 1 and 2 show that VCI has significant properties. Corrosion protection radius depends on the VCI vapor pressure. Service life is in the range of 1 to 5 years. But new technologies give the possibility of increasing the service life to 25-50 years. In all cases we need to remember that the protective properties depend also upon the environment: temperature, humidity (Figure 3) and contaminants. According to the application requirements, VCI's are recommended in several forms – powders and tablets, polymeric films and bags, papers and cardboards, etc. VCI is one of the most efficient methods for corrosion protection of ferrous, nonferrous and multimetal components. But in all cases its efficiency depends on the users knowledge and experience. The concepts presented can increase the efficiency of VCI application.

Figure 4 shows some typical VCI products. In most cases polymeric films, papers and boxes with impregnated VCI's are used for packaging equipment and items. VCI capsules are recommended for enclosures and control panels. Now it is possible to ensure the quality of stored equipment with the proper application of VCI products. NTI has accumulated the experience necessary to recommend the best VCI corrosion protection solutions required to protect valuable metal items during manufacture, storage, transportation and utilization. New methods have been created which can extend the service life to 50 years, if necessary. NTI has experience in several industries in different countries. Some of them are shown in Table 1. We believe that the VCI applications shown in this paper will be useful for many companies.

The corrosion protection technology does not depend on the area of application, but it depends on following conditions:

- materials, complexity and size of equipment,
- composition, temperature and humidity of environment,

III. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ 3rd INTERNATIONAL PACKAGING CONGRESS & EXHIBITION

- manufacturing technology,
- storage, transportation and application peculiarity,
- required service life and quality surface of the equipment.

VCI films (HDPE and LDPE) are the most widely used technology for corrosion protection of equipment produced from ferrous, nonferrous and multimetal alloys. In most cases, components in a clean and dry condition are protected by VCI film.

To achieve the best results, we have pay attention to problems like; Incorrect Closures, Presence of Moisture, Presence of Cardboard/Wood/Paper, Damaged VCI Material, Improper Application, Fingerprint influence. We will discuss the affect of these problems in the final presentation.

1. Our 20 years of experience gives definitive answers – VCI's are highly efficient and in many cases unique solutions for the corrosion protection of dangerous and critical equipment is practical.
2. The VCI technology offers attractive cost/performance benefits for customers in almost all industries.
3. Now we have created new VCI corrosion protection technologies which protect for up to 50 years.

GİRİŞ

Korozyon, maddenin (genellikle metal) yada özelliklerinin çevresiyle reaksiyonu nedeniyle bozulması olarak tanımlanabilir. Tahta, seramik vb. gibi metaller dışında kalan materyaller de, çevre ile reaksiyon sonucunda özelliklerini yitirebilir. Bu metinde korozyondan kaynaklanan, metallerin çürümesi üzerinde duracağız.^{1,2}

Genel olarak, iki temel korozyon çeşidi vardır: kimyasal ve elektro-kimyasal. Elektro-kimyasal korozyon, metallerde çevre koşulları nedeniyle metalin yüzeyinde ortaya çıkan reaksiyonlar sebebiyle görülen en yaygın korozyondur. Elektro-kimyasal korozyon, dört temel etmene gereksinim duyar: (1) anot (2) katot (3) elektrot ve (4) elektriksel devre.

Bazı ortamlar diğerlerine göre daha koroziftir. Bazı istisnalar olsa da aşağıdaki ifadeler gerçek olarak kabul edilir:

1. Nemli hava kuru havaya oranla daha koroziftir..
2. Sıcak hava soğuk havadan daha koroziftir.
3. Sıcak su soğuk sudan daha koroziftir.
4. Kirli hava temiz havadan daha koroziftir.
5. Asitler alkalilerden daha koroziftir.
6. Tuzlu su tuzsuz suya göre daha koroziftir.
7. Paslanmaz çelik normal çeliğe göre daha dayanıklıdır.

8. Vakum ortamında çok yüksek sıcaklıkta bile korozyon oluşmaz.

Korozyonun Maliyeti

Battelle-NBS'nin yaptığı bir alan çalışması, korozyonun Birleşik Devletler ekonomisi üzerindeki şiddetli etkisini ortaya koymaktadır. Battelle-NBS çalışmasını temel alan tahminlere göre korozyonun sadece Birleşik Devletlere maliyeti yaklaşık olarak 70 milyar \$'dır. Bu rakam gayri safi milli hasılanın (GSMH) %4.2'dir. 1975 rakamlarını güncelleştiren 1995'de yapılan sınırlı bir çalışmaya göre korozyonun toplam maliyeti 300 milyar \$'dır. Ancak bu çalışma, 1975 ile 1995 yılları arasındaki GSMH büyümesine eşit olan 1975 maliyetini çoğaltma etmeninden başka bir uygulama getirmemiştir. 2001 yılında Virmani, Birleşik Devletler için korozyon maliyetini, seçilmiş bazı ekonomi sektörleri için hesaplamış ve detaylı olarak üzerinde durmuştur. İncelenen sektörlerde korozyonun etkisinden kaynaklanan maliyetin 137.9 milyar \$ olduğu tespit edilmiştir. Korozyon maliyetinin belirlendiği sektörler için Birleşik Devletler GSMH yüzdesi ölçülerek ve rakamların Birleşik Devletler ekonomisinin tümüne yayılmasıyla, toplam korozyon maliyetinin 276 milyar \$ olduğu tespit edilmiştir. Bu değer, korozyonun etkisinin Gayri Safi Yurtiçi Hasılanın % 3.1'ni oluşturduğunu göstermektedir.

KOROZYONU KONTROL ALTINA ALINMASI

Daha önce elektro-kimyasal korozyon için listelenen etmenlerden birinin ortadan kaldırılması korozyon başlangıcını önleyecektir. Korozif ortam ile korunacak materyal arasına bir engelin konulması korozyonun kontrol altına alınmasında temel yöntemdir. Bir diğer etkin yöntem, korozyonla mücadelede önde gelen yöntemlerden biri haline gelen korozyon önleyicilerinin kullanılmasıdır.

Önleyici, ortamın metal üzerindeki etki oranını düşürmek suretiyle ortamdaki elektro-kimyasal reaksiyonu geciktirir yada yavaşlatır. Önleyicilerin pek çok çeşit yada sınıflandırması bulunur: uçucu korozyon önleyicilerinin yanı sıra pasivize edici (anodik), katodik, ohmik, organik, çökelti meydana getirici türleri de bulunur. Burada sadece uçucu korozyon önleyiciler üzerinde durulacaktır.

Buhar fazlı önleyiciler (VPI) olarak da adlandırılan uçucu korozyon önleyiciler (VCI), kapalı bir sistem içinde buharlaşma yoluyla bir kaynaktan metal bölgesine nakledilen bileşiklerdir. Uçucu korozyon önleyiciler, havada bulunan nem vasıtası ile VCI buharını metal yüzey üzerine yoğunlaşmasını sağlar.

VCI teknolojisi, korozyon başlangıcının önlenmesi yoluyla korozyonun engellenmesi üzerine çalışır. Bu teknoloji, temiz ve kuru bir metal yüzeyinde korozyonu önemli oranda yavaşlatır. Bu teknoloji, paslanmış yada paslanmaya başlamış herhangi metal bir yüzeyi, yüzey tam bir temizleme yapılmaksızın sonradan VCI'lı bir torbaya konmuş olsa da korumaz.

III. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ 3rd INTERNATIONAL PACKAGING CONGRESS & EXHIBITION

VCI teknolojisi, metal yüzeyler üzerine korozyon önleyici tabaka oluşturma yoluyla çalışır. Sevkiyat konteynırları gibi kapalı hacimlerde korozyonun önlenmesi amacı ile nitritler, aminler, karbonatlar ve disikloheksilamin benzoik asit tuzu, sikloheksilamin ve hekzametilen-amin gibi uçucu maddeler kullanılır. Metal bir yüzeyle temas halinde, önleyici buhar yoğunlaşır ve nitrit, benzoik asit tuzu yada bikarbonat iyonlarını serbest bırakan nem yoluyla hidrolize olur. İhtiyaç duyulan VCI miktarı çevre koşullarına göre değişir. Disikloheksilamin nitrit 25 °C'de 2×10^{-4} , sikloheksilamin karbonat 25 °C'de 4×10^{-1} , sodyum nitrat 25 °C'de 10^{-8} mmHg buhar basıncına sahiptir. Kapalı sistemlerde korozyonun önlenmesinde sodyum nitrit bazlı VCI molekülleri sayıca daha az olmasına karşın etkinliği en yüksek olan fark edilemez, güvenli, toksit içermeyen ve kokusuz moleküllerdir. Etkinlik, buhar basıncının ve VCI formülasyonunun kompozisyonunun bir fonksiyonudur. VCI moleküllerinin kapalı hacimde filmten metal yüzeylere doğru yollarını bulmaları için zaman gerekmektedir. Düşük buhar basınçlı moleküller için doyma (örneğin VCI 'ın filmten metale akışı sırasında ve ortam dengeye ulaştığında) birkaç saat alır, bu süre paket içi çevresel koşullara göre değişkenlik gösterir. Filmten metal yüzeylere VCI transfer süreci, paket içinde difüzyon ve hava akımı ile sağlanır.

Filmten dağılan VCI molekülleri, erişilebilir durumdaki metal yüzeyler üzerine çökelir. Saklı (ince borulu tüpler, sıkı tabakalar içindeki bölümler gibi) yada korumalı yüzeyler yada korozyon sıvısı yada yağı ile kaplanmış yüzeylere VCI erişemez. Dolayısıyla, ulaşılması zor yüzeylerde korozyon kontrol edilemeyerek daha az VCI molekülü bulunur yada hiç bulunmaz.

VCI'ın hızlı bir korozyon koruması sağlaması ve sürekli bir etki bırakması için VCI moleküllerinin yüksek buharlaşma oranına sahip olması dolayısıyla da kapalı hacmi çok kısa bir sürede doldurması ve tüm yüzeylere hızlı bir şekilde erişmesi gereklidir. Aynı zamanda çok da uçucu olmamalıdır. Çünkü kullanılan paket yada konteynırdaki herhangi bir delikten hızla kaybolabilir. Optimum VCI buhar basıncı, söz konusu metal yüzeylerde korozyon önleyici konsantrasyonunu sürdürmeye yetecek kadar olmalıdır. Kapalı alanın ısı bu süreçte her zaman için önemli olan bir etmendir. Çünkü ısı ne kadar yüksek olursa VCI bileşiminin buhar basıncı o kadar yüksek olacaktır. Bu yüzden çevrilen alanın "doymuşluğuna" daha yüksek bir ısıda ulaşıldığında çevrilen alandaki havada, daha düşük bir ısıda olandan daha fazla VCI molekülü olacaktır. Ancak, ısı ne kadar yüksek olursa korozyon oranı da o kadar yüksek olur. Bu nedenle, VCI formülasyonunun etkinliği uygulamaya dayanan etmenleri karşılayan ve sağlık/güvenlik etmenlerini içeren, tüm ilgili sanayilerde korozyon önlemede kullanılacak VCI ürünleri için en büyük önemi taşımaktadır.

Korozyondan korunma etki alanı, VCI buhar basıncına bağlıdır. Hizmet süresi 1 ile 5 yıl arasındadır. Kubik ve diğerleri temel bileşim sodyum nitrit olmak üzere VCI formülasyonlarını kullanarak farklı, etkin, yeni teknolojiler ve

III. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ 3rd INTERNATIONAL PACKAGING CONGRESS & EXHIBITION

mekanizmalar sunmuş, hizmet süresinin 5 yıldan fazla bir süreye çıkarma ihtimalini göstermiştir⁴. Her türlü durumda hatırlamamız gereken koruyucu özelliklerin, çevrenin yanı sıra ısı, nem ve metal yüzeyindeki kirliliğe bağlı olduğudur. Uygulama gereksinimlerine göre, VCI'lar birkaç şekilde tavsiye edilir: toz ve tablet halinde, polietilen film ve torbalar halinde, kağıt ve karton vb. halinde. VCI, demir, demir olmayan ve birden farklı metalden oluşan unsurların korozyondan korunmasında en etkin yöntemlerinden biridir. Fakat her türlü durumda, VCI etkinliği kullanıcının bilgisi ve tecrübesine dayanır. Sunulan kavramlar, VCI uygulamasının etkinliğini önemli ölçüde artırabilir.

Sağlık ve Güvenlik Etmeni

NTI VCI demir ürünleri için VCI'nın imalatında kullanılan tüm katkı maddeleri gıda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. NTI VCI'nın aktif bileşeni sodyum nitrit, 25 °C'de 10⁻⁸ mmHg gibi çok düşük bir buhar basıncına sahiptir. Sonuç olarak VCI filmlerinin imalatı ve asıl kullanımı sırasında çok az sayıda VCI moleküllü buharlaşır. İş ortamında buharlaşan nitritler, sezilemeyen, güvenli, toksit olmayan ve kokusuzdur. VCI'daki düşük katkı maddesi oranı, demir formülasyonu filminde sadece % 0.7 sodyum nitrit bulunduğu anlamına gelir. Farklı metallerden oluşan metallerin korunmasında kullanılan filmlerde sodyum nitrit oranı % 0.1'e yakındır. Bu oranlar, her hangi bir üründe sodyum nitritin % 1 limitinde olmasını öngören Avrupa Birliği yönetmeliği limitlerinin altındadır. İnorganik nitritler (sodyum, potasyum ve kalsiyum tuzları) iyi bilinen korozyon önleyicileridir. Sodyum nitrat bunlardan en fazla kullanılanıdır. Yirmi yıldan bu yana sodyum nitratın, temasın söz konusu olmadığı durumlarda uzun vadeli korozyon koruması sağladığı kanıtlanmıştır.

Sodyum nitritin güvenilirliği, diğer tüm VCI'lara gösterilen ilgiden daha fazla dikkat çekmiştir. Bunun nedenini anlamak kolaydır. Sodyum nitrit, yıllardan beri konserve etlerde renk ve tadın korunması için gıda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Konserve et, tavuk, balık yada turşu salamuralarının farklı çeşitlerinde bulunabilir. Aynı zamanda sodyum nitrit, anti-mikrobiyal muhteviyatı nedeniyle hazır gıda ürünlerinin güvenilirliğini sağlar. Yıllardan beri gıda katkı maddesi olarak kullanılması nedeniyle sodyum nitratın sağlık etkileri üzerinde de çalışmalar yapılmıştır. Örneğin *Clostridium botulinum*⁵ ve toksin oluşumunu engeller. Sodyum nitratın kanserojen madde yada geno-toksit madde içermediği sağlık ve güvenlik yönetmelikleri çıkaran yetkili kurumlar tarafından teyit edilmiştir. ABD Gıda ve İlaç İdaresi VCI'deki gibi sodyum nitratın filmde kullanılmasına izin vermiştir.

İkincil aminler korozyon önlemede yaygın olarak kullanılır. İkincil amin sodyum tuzu, disikloheksilaminyum nitrit (dicyclohexylamine nitrite, DICHAN), korozyon önlemede kullanılan ilk VCI'dır. Bu çok etkin bir korozyon önleyicidir ve dünya çapında farklı korozyon önleyici ürünlerinde kullanılmıştır ve hala

III. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ 3rd INTERNATIONAL PACKAGING CONGRESS & EXHIBITION

kullanımdadır. Son yıllarda, DICHAN ve diğer sodyum tuzlarının kullanımı nitrosamin (nitrosamines) oluşumu sebebiyle potansiyel tehlike olarak görülmektedir. İkincil aminlerin nitritlerle etkileşiminin nitrosamin oluşumuna yol açtığı bilinmektedir. Bu reaksiyon genellikle asit bulunduğunda ortaya çıkar fakat filmin üretim süreci sırasında oluşan yüksek ısıda da bu maddenin oluşumuna yol açmaktadır. Son zamanlarda pek çok toksikolojik araştırma göstermiştir ki nitrossaminler kanserojen maddelerdir. Laboratuvar hayvanları üzerinde yapılan testlerde nitrosaminin kansere neden olduğunun bulunduğu yıl olan 1954'den bu yana farklı türdeki deneysel hayvan üzerinde yapılan araştırmalarda yaklaşık 300 nitrosamin test edilmiş ve % 90'nının kanserojenik olduğu ortaya çıkmıştır. Kanserogen maddeler N-nitrosodisikloheksilamin'de (DICHAN transformasyon ürünü) bulunduğu gibi genelde geno-toksin içerir. Nitrit içermeyen fakat ikincil aminler içeren ürünlerde, ikincil aminlerin havadaki nitrojen oksitlerle etkileşiminin sonucu olarak nitrosamin oluşumu mümkündür. NOx'in havayı zenginleştirdiği gibi, su içermeyen sistemlerde nitrosifikasyonun nitrojen oksit yoluyla ortaya çıkabileceği ortaya konmuştur.¹⁴

Uygulamalar

Çoğu durumda VCI içeren polimerik film, kağıt ve kutular, ürünlerin paketlenmesinde kullanılırlar. Çevrili alanlar ve elektrik panelleri için VCI kapsüllerin kullanılması önerilmektedir. İmalat, depolama, nakliyat ve kullanım sırasında değerli metallerin korunması uygun VCI ürünlerinin uygulanmasıyla kaliteli korozyon koruması sağlanması mümkündür. Gerekli olduğunda hizmet süresini 5 yıldan fazla bir süreye çıkarmak için yeni yöntemler bulunmuştur. NTI farklı ülke ve sanayilerde 20 yıllık tecrübeye sahiptir.

Korozyondan koruma teknolojisi, uygulama alanına bağlı değildir. Fakat şu koşullara bağlıdır:

- Ekipman materyalleri, karmaşıklığı ve ebadı
- Çevre kompozisyonu, ısı ve nemi
- İmalat teknolojisi
- Depolama, nakliyat ve uygulama özellikleri
- Gereksinim duyulan hizmet süresi ve koruma kalitesi

VCI'lı plastik film, düşük yoğunluktaki polietilen (LDPE) ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) hammaddelerinden yapılmakta, demir içeren, demir içermeyen metal ve alaşımdan imal edilen ekipmanın korozyondan korunmasında en yaygın kullanılan teknolojidir. Çoğu durumda temiz ve kuru koşullar altındaki unsurlar, VCI filmleri tarafından korunur. Ancak aşağıda verilen tipik hatalar korozyonun önlenmesini engeller:

III. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ 3rd INTERNATIONAL PACKAGING CONGRESS & EXHIBITION

- **Yanlış kapamalar** Endüstriyel uygulamalar için paketlenen filmleri düşük ve yüksek yoğunluktaki polietilen hammaddelerinden üretilir. Dolayısıyla tamamen olmasa da bir dereceye kadar nem geçişine dayanıklıdır. Atmosferdeki nem film torbaya bir şekilde ulaşır. Torba içinde nem bulunması karada ve okyanus sevkıyatlarında özellikle ekvatoru aşan sevkıyatlarda beklenen bir durumdur.

VCI filmleri, nemin torba içine film yoluyla girmesi kaydıyla, torbaya giren nemi dengeler. Korozyon problemleri, büyük ölçüde, nemin VCI paketine film tarafından engellenmeden girdiğinde ortaya çıkar. Örneğin torbada delik bulunması yada yanlış kapama yoluyla bu tip problemler oluşmaktadır. Torba içerisinde hava akımının oluşmasından kaçınılmalıdır.

VCI filmleri hava geçirmez paketlenmeye ihtiyaç duymaz. Gereksinim duyulan şey torbanın zımbalama, bağlama yada katlama vb. gibi yeterli kapama yöntemi ile kapanmasıdır. Faka bu uygulamaya her zaman yeterince özen gösterilmez.

Torbanın yanlış kapandığının bir göstergesi, torbanın açma noktasına en yakın yüzeylerde korozyon ve belirli bölgelerde şiddetli lokal korozyonun ortaya çıkmasıdır. Bu korozyon örneği yanlış kapanan pakete önemli ölçüde nem girdiğine ve nemin kapama bölgesinin hemen altındaki üst yüzeylerde toplandığına işaret eder.

Başka bir yanlış kapama şekli, bir bölümün kapanması fakat tam kapamanın sağlanmaması durumunda ortaya çıkar. Bu, ılık nemli havanın VCI'dan etkilenmeyerek içeri girmesine ve bir bölümün VCI buharları tarafından korunurken nemli havanın diğer bölümün üst yüzeyinde toplanmasına ve yoğun lokal korozyonlara neden olur.

- **Nem varlığı-** VCI torbalarında nem bulunurken metal yüzeylerde korozyon oluşmaması konusunda bir soru ortaya çıkar bunu hızlandırılmış testler yada alan uygulaması izler. Nemin sebebi, polietilen filmlerinin nemin paketten geçmesine izin vermesi ve havanın nemlenmesi ve zamanla yükselen ısıyla beraber, film kapalı alanları içine sızmasıdır. VCI formülasyonu, havadaki neme rağmen metal yüzeyi pasivize ederek korozyon başlangıcını önler. Korozyonun önlenme derecesi, önleyici formülasyonunun etkinliğinin bir göstergesidir.

Bazen VCI ürünleri düzgün bir şekilde uygulanmasına karşın bazen korunan ürünler ağır lokal korozyon işaretleri verir, gözlemlenen korozyon, başarılı laboratuvar test sonuçlarıyla doğrudan çelişir. Bunun tipik bir örneği, işlenmiş motor bloklarının korunmasıdır. Nihai yıkama işlemini müteakiben sıkıştırılmış hava, genelde nemin parçalardan uzaklaştırılması için kullanılır. Yetersiz kurulama,

III. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ 3rd INTERNATIONAL PACKAGING CONGRESS & EXHIBITION

motor parçalarındaki küçük pasajlarda su kalmasına neden olur. Bu, açıkça tanımlanmış korozyon oluşumu için yeterli bir miktardır ve korozyon süreci VCI koruyucu tabakasının oluşumundan önce zaten başlamış olduğundan koruma sağlanamayabilir.

- **Karton/tahta/kağıt olması durumunda** Oluklu mukavva, karton ve kağıtlar genelde metal parçaların paket içinde diğer dizilerden ayrılması için kullanılır. Bu kağıtlar, depo alanındaki nemi emer, geçirir ve zaman içerisinde karton kutu ile temas halindeki parça yüzeylerinde korozyona neden olur.

Parça yüzeylerinin ahşap, oluklu mukavva ve karton ile temas etmesine asla izin verilmemelidir. Bu malzemelerin mutlaka kullanılması durumunda VCI torba dışında, VCI film levhası bu malzemeler ile parça yüzeyleri arasına yerleştirilmelidir. Bir diğer yaklaşım karton levhanın bir VCI torba içerisine konmasıdır.

- **Hasarlı VCI materyali-** Sevkiyatta parçalar üst üste değmesi ve bunun sonucunda VCI materyallerin hasar görmesi yada yırtılması durumları oluşabilir, metal yüzeyler de tahta, karton yada buna benzer bir ortam ile doğrudan temasa maruz kalır.
- **Uygun olmayan uygulama-** VCI'lar hem buharlaşarak hem de doğrudan temas yolu ile önleyici özelliğe sahiptir. Ancak VCI buharının, yüzeyi korumak söz konusu olduğunda yüzeyle direkt temasına izin verilmelidir. Doğru paketleme için bu durum göz önünde bulundurulmalıdır.

Bu muhtemel permütasyonlar paket değiştirme için önerilen değişiklik doğrultusunda uygulanmaya devam etme yada devam etmeme kararından önce bir dizi değişiklik ve alan çalışması gerektirebilir.

- **Parmak izi etkisi-** VCI'lar temiz metal yüzeylerdeki parmak izinden kaynaklanan korozyonu önlemez. Bu laboratuvar testleri ile de görülebilir fakat kendini tipik olarak alan çalışmalarında da gösterir. Korozyonun mevcut olmadığı yüzeylerin elde edilmesi için işçiler temiz ve kuru eldiven giymek zorundadır.
- **Korunacak mallar,** oda sıcaklığında paketlenmelidir. Paketleme prosedürü sırasında parçalar paketleme ortamındaki hava sıcaklığı ile aynı ısıda olmalıdır. Sıcak bir ortamda soğuk parçaların paketlenmesi nemin metal yüzey üzerinde yoğunlaşmasına ve bunun sonucunda korozyona sebep olacaktır.

III. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ
3rd INTERNATIONAL PACKAGING CONGRESS & EXHIBITION

KAYNAKÇA

- 1 National Association of Corrosion Engineers (NACE), Corrosion Basics, An Introduction, Houston, TX, 1984.
- 2 Mars G. Fontana, The Ohio State University, and Norbert D. Green, University of Connecticut, Corrosion Engineering, McGraw Hill, Inc., 1978.
- 3 Office of Infrastructure Research and Development, Corrosion Costs And Preventive Strategies In The United States, Report by CC Technologies Laboratories, Inc. to Federal Highway Administration (FHWA), Report FHWA-RD-01-156, September 2001.
- 4 Dr. D.A. Kubik and Prof. E. Ya. Lyublinski, Northern Technologies International Corporation, Beachwood, OH, and Eng. A. M. Brighenti and Eng. R. A. Singh, Variables Encountered in Applications of VCI, 2001.
- 5 D. L. Archer, Microbiological Importance of Sodium Nitrite in Assuring Cured Meat Safety, 2001 IFT Annual meeting, New Orleans, Louisiana, Session 64, "Recent Advances in the Safety Assessment of Sodium Nitrite and Cured Meats".
- 6 T. W. Graham Solomons, Organic Chemistry (Second Edition), John Wiley & Sons, 1980, p.826-828.
- 7 William Lijinsky, Chemistry and Biology of N-nitroso Compounds, Cambridge University press, New York, 1992.
- 8 International Agency for Research on Cancer, Monograph on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans: Some N-Nitroso Compounds, 1978, P.77-82.
- 9 J. M. Barnes, P.N. Magee, Brit. J. Ind. Med., 11, 1954, p.167.
- 10 G. A. Westphal, M. M. Müller, C. Herting, E. Hallier, Arbeitsmedizin and Umweltmedizin im neuen Jahrtausend, April 2001, p. 331.
- 11 G. A. Westphal, M. M. Müller, C. Herting, E. Hallier, Archives Toxicol, 75, 2000, p.118.
- 12 T. W. Gebel, M. M. Müller, C. Herting, E. Hallier, Archives Toxicol, 75, 2000, p.604
- 13 B. C. Challis, S.A. Kyrtopoulos, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1979, p.299.
- 14 C. Janzowski, R. Klein, R. Preussman, G. Eisenbrand, "Nitrosierung von Pestiziden durch Stichoxide in einem Modellsystem" in R. Preussmann (hrsg.), Das Nitrosamin Problem, (Verlag Chemie, Weinheim, 1983), p.245.

**METAL GIDA AMBALAJI KAPLAMASINDA GELECEKTEKİ
GELİŞMELER**

FUTURE DEVELOPMENTS IN COATINGS FOR FOOD CAN

Alessandro PISTONE, Gaetano TEDONE
alessandro_pistone@metlac.com

CE.RI.TEC. S.R.L. – METLAC S.P.A.
ITALY

Commercial lacquers for metal packaging are classified in different chemical families, and they differ each others for the raw materials being used.

Each family has strength and weakness, and, during the development of a can, it is necessary to select the most suitable product.

EXAMPLE OF USE

WHITE INTERNAL FOR 3 PIECE CANS BODY AND OPEN TOP ENDS :
EPOXY ANHYDRIDE ENAMEL
POLYURETHANE ENAMEL

GOLD INTERNAL FOR EASY OPEN ENDS:
ORGANOSOL SYSTEM : NON REPAIRED
EPOXY-PHENOLIC SYSTEM : REPAIRED
POLYESTER PHENOLIC SYSTEM : REPAIRED

GOLD INTERNAL FOR 3 PIECE CANS:
EPOXY-PHENOLIC LACQUER
POLYESTER PHENOLIC LACQUER

WHITE INTERNAL EOE:
POLYURETHANE SYSTEM

III. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ
3rd INTERNATIONAL PACKAGING CONGRESS & EXHIBITION

Properties of different type of lacquers are shown in table 1

	Polyester PU	Polyester Phenolic	Polyester Melamine	Epoxy Phenolic	Epoxy TMA	Organosol
Chemical Resistance	++ (+)	++	++(+)	+++	++	+++
Flexibility	+++	++(+)	++(+)	++	+	+++
Yellowness	++(+)	-	+++	-	+++	-
FDA status	NO	YES	YES	YES	YES	YES

For each kind of application we can choose among the different range of products, according to the requested properties (flexibility, chemical resistance, aspect) and some base requirements (Epoxy and Bisphenol A free)

EPOXY BASED PRODUCTS

MOSTLY USED IN FOOD CAN
VERY VERSATILE TECHNOLOGY
WHITE, GOLD, ORGANOSOL
MECHANICAL PROPERTIES

GOOD CHEMICAL RESISTANCE

WIDELY USED FOR MANY YEARS

The most widely used and the most experienced technology is based on epoxy resins.

Different type of epoxy resins is available on the market.

They basically differ to each other for their molecular weight, and it is possible to develop products which cover almost all the technical requirements from the market.

III. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ
3rd INTERNATIONAL PACKAGING CONGRESS & EXHIBITION

WHY TO CHANGE

PERFORMANCES

- APPLICATION AND TOOLING LINES ARE FASTER
- REDUCED METAL THICKNESSES: MOST OF THE PROTECTION HAS THEREFORE TO BE PROVIDED BY THE COATING.

In the past the main request from our customers was to develop new products for special applications, and in general this meant more severe shapes of cans.

Now part of our projects is focused in formulating new products with improved chemical resistance at lower film weight, or in supporting high speed lines with “easy to apply” properties.

GLOBAL MIGRATIONS

LOWER VALUES REQUIRED: THIS MEANS TO REDUCE MIGRATION OF ALL SPECIES

ALL COATING FOR DIRECT FOOD CONTACT ARE WIDELY BELOW 60 ppm LIMIT

We are receiving from our market a lot of request concerning food contact issues.

We are continuously monitoring global migrations of our products, and the 60 ppm limit is not very critical for us since from batch to batch it does not differ substantially; that is to say that global migration control is very important during the development step of our work.

SPECIFIC MIGRATIONS

MORE SOPHISTICATED ANALYTICAL TECHNIQUES MEANS MORE SPECIES RECOGNISED AT LOWER DETECTION LIMITS

LEGISLATIONS ARE QUICKLY FOLLOWING THIS TREND

III. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ *3rd INTERNATIONAL PACKAGING CONGRESS & EXHIBITION*

Situation is different when we are talking about specific migrations.

European legislation is becoming more complete, and most of listed materials or additives are presented together with toxicological data and specific migration limits.

Then there are some specific requests of particular customers, like for example Bisphenol A free products that follow main an emotional trend of final consumer: SML of BIS A is now 600 ppb, but market requires values below 1 ppb.

BADGE AND DERIVATIVES
BISPHENOL A
THIRIMELLITIC ANHYDRIDE
PHENOL AND CRESOL
FORMALDEHYDE

MONITORED SPECIES

Lacquers are a complex mixture of binders, cross linkers and additives, and all components contribute to determine the list of specific migrations that we usually evaluate for each product.

The main monitored monomers are:

CHEMICALS NOT USED FOR DIRECT FOOD CONTACT COATINGS

There are other components that may create food contact problems to our customers, and for this reason we avoid any use, so we can exclude specific migration analysis for following components:

PHTALATES
NOGE

HOW WE ARE ACTING

- 1) ACTUAL EPOXY BASED PRODUCTS ARE IMPROVED
- 2) SECOND GENERATION OF EPOXY BASED LACQUER DEVELOPED
- 3) ALTERNATIVES TECHNOLOGIES TO EPOXY ONES DEVELOPED

Request of products with extremely controlled migration level are increasing more and more, and we are acting in three different ways.

1) First of all we improved BADGE and derivatives migration level of actual epoxy based products, and we confirm that all of them are fully compliant with current legislation.

2) EPOXY BASED PRODUCTS BADGE/BIS A N.D.

ALL SIGNIFICANT MIGRANTS IDENTIFIED AND MINIMIZED

THIS FAMILY OF PRODUCT REPRESENTS A SECOND GENERATION OF EPOXIES

In the mean time we developed a second generation of epoxy based lacquers with non detectable specific migration values, and with reduced amount of extractable with molecular weight below 1000 Dalton.

It means that all epoxy species are so low in concentration that final extract does not contain any epoxy group at all.

3) POLYESTER PHENOLIC

IN USE FOR MANY YEARS

BADGE E BIS A FREE

THEY SATISFY ALL REQUIREMENTS OF GLOBAL AND SPECIFIC
MIGRATIONS

All epoxy resins are BADGE and BIS A based, and so cannot be an answer to a request of BADGE and BIS a free system.

We are ready to supply customers with different kind of technologies.

The first one is a combination of polyester and phenolic resin, which form a flexible and process able lacquer fully compliant with European and FDA 175.300 legislations.

POLYURETHAN (PU)

VERY GOOD CHEMICAL RESISTANCE

THEY CAN BE USED FOR FLEXIBLE WHITE SYSTEMS

NOT FDA 175.300 AT PRESENT

The weak aspect polyester phenolic products are that they are not suitable for white system due to the presence of phenolic resins.

We examined a lot of different technologies and we identified polyurethane as the best one.

The main problem is that PU systems are not compliant with FDA 175.300 because they imply the usage isocyanate resins which are not listed.

PU FDA 175.300 COMPLIANT

WE ARE COMPLETING K&H PROTOCOL REQUIREMENTS

ALL SPECIFIC AND GLOBAL MIGRATIONS COMPLY WITH LIMITS
SPECIFIED ON THE PROTOCOL

The only way to obtain FDA compliant products is to complete a Food Contact Notification.

The procedure is very complex and requires time and resources, but we are progressing quickly.

We are dealing with Keller and Heckman to complete all the requirements, that are mainly a list of specific and global migrations, and we are close to submit all the analytical work to the FDA to start the 120 days approval procedure.

