



Reasons for Corrosion on Aluminum Packaging for Cosmetics

Vanya L. DYAKOVA, Yoanna G. KOSTOVA

Institute of Metal Science, Equipment and Technologies
with Hydro- and Aerodynamics Centre “Acad. A. Balevski”, Bulgarian Academy of Sciences,
67, Shipchenski Prohod Blvd, 1574, Sofia, Bulgaria
phone: +359 2 4626 360; e-mail: v_diakova@ims.bas.bg, joannahristova74@gmail.com

Abstract

In the present work were studied corroded aluminum packing with lacquer coating used in cosmetics. Because of the active corrosion products releasing and of the packing integrity destruction the following research aims were formulated: possibility to use aluminum for packaging of cosmetic products according to the applicable regulatory requirements and standards; how interact the cosmetic product with the packing material; risk of changing the chemical composition of the cosmetic product as a result of interaction with packaging material? The chemical composition of the packaging material, the total pH of the cosmetic product in them, the content of metal ions in the cosmetic product and in the lacquer coating were determined in order to answer these questions. The reasons for the corrosion have been identified.

Keywords: corrosion, aluminum packaging

Причини за поява на корозия на алуминиеви опаковки, използвани в козметиката

Ваня ДЯКОВА, Йоана КОСТОВА

1. Въведение

Алуминият и неговите сплави са леки, еластични, с добри формовъчни свойства, устойчиви са на корозия и имат относително ниска токсичност. Те са евтини и достъпни, което ги прави широко използвани и в ежедневните битови дейности. От тях в миналото са изработвали домакински съдове, прибори за хранене, а днес се използват за производство на кутии за консерви и напитки, опаковки за козметиката и лекарства.

Алуминият като опаковъчен материал, който контактува директно с храни, козметични продукти и лекарства, най-често е покрит с органично лаково покритие – смола, което предпазва от развитие на корозия, вследствие на окисление или протичане на химическа реакция с киселите или алкални съставки на продукта, и от освобождаване (миграция) на свободен алуминий в продуктите.

Корозионната устойчивост на алуминия е свързана с образуването на алуминиев оксид или хидроксид върху повърхността на материала, предизвиквайки пасивирането му в средите, където тези оксиди са слабо разтворими – при рН стойности между 4 и 9. Алуминиевите сплави са чувствителни към локална корозия в агресивни среди, съдържащи хлориди и сулфати, каквито са някои лекарствени и козметични продукти [1-3].

2. Цел на изследването

Обект на изследването са корозирали алуминиеви опаковки с лаково покритие, използвани в козметиката. Дебелината на металния лист, от който са щанцовани опаковките е около 0,300 mm, а дебелината на лаковото покритие – около 0,01 mm. По опаковките се наблюдаваха отделени корозионни продукти и дори нарушаване на целостта на опаковките – дупки (Фиг. 1). Целта на изследването беше да се установи дали използваният материал е подходящ за производството на опаковки за козметични продукти според действащите нормативни изисквания; как си взаимодействат козметичните продукти с материала на опаковките; възможно ли е в резултат на взаимодействието на материала на опаковките с козметичните продукти да се промени химичният състав на козметичните продукти в тях, в какво се изразява тази промяна и вредна ли е тя за здравето на потребителите? За да се постигнат целите на изследването беше извършен анализ на химичния състав на материала на опаковките, общото рН на козметичния продукт в тях, съдържанието на метални йони в козметичния продукт и в лаковото покритие.

3. Експериментални изследвания и анализ на резултатите

Изследвани са опаковки от три партии, произведени по различно време, обозначени условно – партида 001, 006 и 007. Опаковките от партида 001 никога не са били пълни с козметичен продукт и са съхранявани само като мостри. От партиди 006 и 007 са изследвани както празни, така и пълни с козметичен продукт опаковки, които са престояли пълни около година. Изследван е и козметичният продукт, който е съхраняван в опаковките, от серии 006 и 007.

За изпълнение на поставените задачи бяха извършени следните изследвания: определяне на химичния състав на материала на опаковките от трите партии по метода на оптична емисионна спектрометрия (OES); определяне на общото рН на козметичния продукт, съхраняван в кутиите; определяне на съдържанието на алуминий, мед, цинк и желязо в козметичния продукт и в лаковото покритие.

При първоначалния визуален оглед на опаковките беше установено наличие на черни точки и надрасквания на покритието на някои от тях.

След проведения анализ на химичния състав на празни опаковки от трите партии е установено, че освен алуминий, те съдържат силиций и желязо (Таблица 1). Процентното съдържание на всеки един от другите изследвани елементи – титан, хром, манган, никел, мед, цинк, калай, иридий и олово е под минимално допустимата граница на откриваемост, която за дадения метод и апарат е 0,01%.

Таблица 1. Химичен състав на алуминиевите опаковки

№	Изследвани образци	Силиций [%]	Желязо [%]	Si+Fe [%]	Всеки един от другите елементи [%]	Алуминий [%]
1	001-1	0,088	0,210	0,298	< 0,01	99,6
2	001-2	0,087	0,209	0,296	< 0,01	99,6
3	006-31	0,051	0,179	0,230	< 0,01	99,6
4	006-34	0,050	0,166	0,216	< 0,01	99,7
5	007-31	0,050	0,179	0,229	< 0,01	99,6
6	007-34	0,050	0,186	0,236	< 0,01	99,6

Действащи хармонизирани стандарти, които определят допустимото съдържание на химични елементи в алуминий и алуминиеви сплави, предназначени за производство само на опаковки на козметични продукти, не съществуват. Съгласно Директива 94/62/ЕС на Европейския парламент и на Съвета, продуктите, предвидени за производство на опаковки, части от опаковки или съставни части от опаковки, не трябва да съдържат тежки метали – олово, живак, кадмий и шествалентен хром, които са преднамерено въведени в тези продукти. Регламент (ЕО) № 1223/2009 на Европейския парламент и на Съвета относно козметичните продукти допуска наличие в козметичните продукти на малко количество от дадено забранено вещество, което се дължи на примеси или изкуствени съставки, на производствения процес, на съхранение или на преминаване от опаковката, което е технически неизбежно при спазване на добра производствена практика и е разрешено при условия, че това наличие е в съответствие с член 3 на същия Регламент.

В нито един от тези документи не се посочват стойности на нежеланите вещества, които могат да преминават от опаковката в козметичния продукт. Съществуват други документи, в които са дадени количествени стойности на елементите, които могат да се съдържат в материали, които са в контакт с храни, но те имат препоръчителен характер и са регионално ограничени.

Резолюция СМ/Res (2013) 9, приета от Комитета на министрите на ЕС, препоръчва хармонизиране на подходите за гарантиране на качеството и безопасността на продуктите в областта на козметичните продукти и опаковъчните материали за храните и фармацевтичните продукти. Затова при определяне на изискванията за химичния състав на алуминиеви опаковки за козметични продукти са валидни действащите хармонизирани стандарти, които определят изискванията за химичния състав на алуминий и алуминиеви сплави, предназначени за опаковки и употреба в контакт с храни и хранителни продукти.

Анализът на получените резултати от изследването на химичния състав на кутиите показва, че сумарното съдържание на $(\text{Fe}+\text{Si})\%$ в нито един образец не превишава 1,0%, което съответства на изискванията на т. 4.1 на EN 602:2006 за състав на деформируем алуминий, който се използва за употреба в контакт с хранителни продукти, а именно – количеството на примесите да не превишава 1,0%.

Направените изследвания за съдържанието на метални йони в лаковото покритие показват съдържание на Mg в границите $0,91\div 1,13\%$. Съдържанието на метали в козметичния продукт варира в следните граници: Al – $3,56\div 12,76$ mg/kg; Fe < 0,80 mg/kg; Cu – $0,60\div 0,73$ mg/kg; Zn $0,35\div 0,37$ mg/kg. При направено сравнение с рецептурата на козметичния продукт не е установено наличие на съединения на тези метали в изходните суровини. Общото рН на козметичния продукт в различните опаковки е в границите $4,64\div 4,75$.

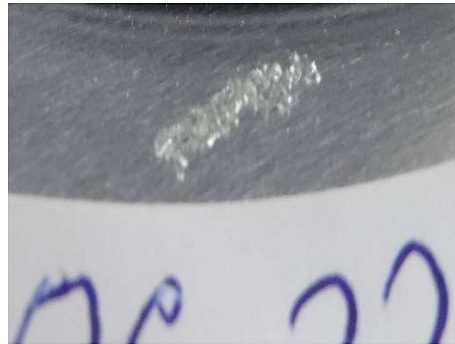
След като опаковките бяха отворени за изследване на продукта, беше извършен оглед на вътрешната повърхност на изпразнените опаковки. При огледа беше установено, че по вътрешната повърхност на стените има сиво-бели и безцветни образувания (Фиг. 2). Това са корозионни продукти, резултат от протеклото взаимодействие между метала на кутията, който е основно алуминий, и козметичния продукт, който има киселинен характер. Корозионният процес е започнал развитието си от вътрешната страна на стената на кутията, където металът и козметичният продукт са били в контакт, продължил е през стената и е преминал от външната страна на опаковката (Фиг. 3). За осъществяването на този процес са възможни две причини. Първата причина е механично нарушение на целостта на покритието, което е довело до пряк контакт на козметичния продукт с незащитената метална повърхност и взаимодействие между тях

точно на това място. Другата причина би могла да бъде неподходящо по вид и дебелина покритие, което се е разрушило вследствие на химично взаимодействие на киселинния козметичен продукт с покритието.

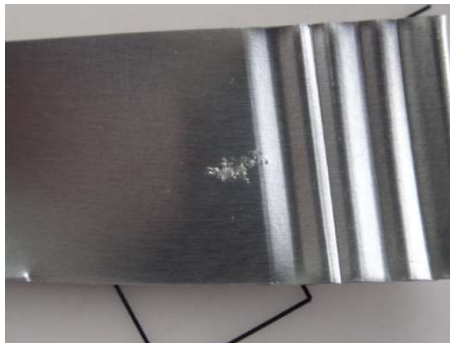
При проведения първоначален оглед на мострите беше установено наличие на корозионни изменения и на външната страна на стената на едната мостра, която не е била в контакт с козметичния продукт (Фиг.1). Видът на този корозионен продукт е идентичен с вида на корозионния продукт, отделен по стените на опаковките, които са били пълни с козметичен продукт. Това са характерни проявления на локална корозия, която се развива в алуминий и алуминиеви сплави, защитени с органично-лаково покритие, подложени на деформация. Достатъчно условие за развитието на локалната корозия е влагата, която прониква под покритието през резка, пора или друго негово малко нарушение, температурните промени и агресивността на околната среда. Нарушаването на покритието може да възникне още по време на неговото нанасяне, при нагриване или последващото му съхранение при неподходящи условия.



Фигура 1. Корозионни изменения по външна повърхност, която не е била в пряк контакт с продукта



Фигура 2. Корозионни образувания по вътрешната повърхност на стените



Фигура 3. Пример за корозионен процес, преминал от вътрешната към външната страна на опаковката



Алуминият е метал, който е корозионно устойчив в неутрални среди, но не е достатъчно устойчив в алкални и в кисели среди. Корозията на техническия алуминий и алуминиевите сплави се засилва при наличие на примеси на мед, желязо и силиций, каквито в изследвания метал съществуват. Магнезият, който се съдържа в лаковото покритие, усилва склонността към развитие на локална корозия при съществуващите подходящи условия.

Съгласно написаното на етикета на изделието, в козметичния продукт се съдържат Behentrimonium Chloride и Cetrimonium Chloride. Известно е, че съдържащите се в околната среда или в продукта агресивни йони като хлорни, сулфатни и серни, които са в контакт с покритието, допринасят за разрушаването на целостта му и осигуряват

допълнителна киселинна среда за по-нататъшното развитие на корозионните изменения. Черните точки, които са неметални включвания или интерметални съединения, също са места, в които протича взаимодействие между метала на опаковката и козметичния продукт.

4. Изводи

Изследваните опаковки могат да бъдат определени като опаковки, произведени от алуминий, тъй като химичният състав на материала съответства на изискванията за деформируем алуминий, от който могат да се произвеждат полуфабрикати, използвани за производство на продукти за употреба в контакт с хранителни продукти.

Получените резултати дават основание да се твърди, че съществува взаимодействие между козметичния продукт и материала на кутиите и има промяна в химичния състав на козметичния продукт. Съгласно данни, публикувани от Световната здравна организация [4], с голяма доза увереност може да се приеме, че получените резултати за количеството на Al, Mg, Cu, Zn и Fe в mg/kg телесно тегло в изследвания козметичен продукт не превишават допустимите нива на временна приемлива седмична доза (ВПСД) в mg/kg телесно тегло при употребата им и не застрашават здравето на потребителите.

Литература:

1. Clarke E.K. Corrosion in aluminium containers. Journal of the Society of Cosmetic Chemists, Vol.14, No.7, 1963, p.323-329.
2. Ullah H. et al. Comparative study of heavy metals content in cosmetic products of different countries marketed in Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan, Arabian Journal of Chemistry, No.10, 2017, pp.10-18.
3. Aluminum Federation of South Africa, Corrosion resistance of aluminum and protective measures where appropriate, First edition, 2011.
4. Inorganic contaminants, minerals, persistent organic pollutants, mycotoxins and phytoestrogens. Report of ANSES (French Agency for Food, Environmental and Occupational Health&Safety), June 2011, 300p.