

مقاومت پوشش‌های محافظ ورق فولادی در برابر خوردگی ناشی از مواد غذایی



منیژه عبدی (لیسانس تغذیه)

مسئول اداره بسته‌بندی و سلولزی سازمان استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران

پست الکترونیکی: manijeh_abdi@yahoo.com

تاریخ دریافت مقاله: بهمن ۱۳۸۸ / تاریخ پذیرش مقاله: اردیبهشت ۱۳۸۹

کلید واژه

قوطی / خوردگی / ذخیره‌سازی / روکش / ورق فولادی

چکیده

یکی از کاربردهای بسته‌بندی‌های فلزی برای بسته‌بندی مواد غذایی بوده و به لحاظ اهمیت و ضرورت حفظ بهداشت و عدم آسیب رساندن به سیستم ایمنی بدن انسان‌ها باید سعی گردد تا مواد اولیه این نوع از بسته‌بندی‌ها مقاوم بوده و در برابر تماس با مواد غذایی نه تنها هیچ گونه واکنشی از خود نشان ندهد بلکه در طول حمل و نقل، جابه‌جایی، ذخیره‌سازی و توزیع، مقاومت‌های لازم را نیز داشته باشد. در این مقاله به آنچه که مربوط به مقاومت قوطی‌های فلزی و داشتن حداقل الزامات مربوطه می‌باشد، پرداخته شده است.

مقدمه

از اهداف اولیه بسته‌بندی مواد غذایی، محافظت آنها در برابر فعالیت‌های میکروبی و شیمیایی، سهولت توزیع، سهولت جابه‌جایی و ایجاد ارتباط بین تولیدکننده و مشتری برای تحریک و تشویق مصرف‌کننده جهت خرید مجلد می‌باشد. امروزه بسیاری از غذاها هنوز در قوطی‌های فلزی بسته‌بندی می‌شوند زیرا این قوطی‌ها دارای خصوصیات مطلوبی نظیر قابلیت پاستوریزه و استریل شدن، نفوذ ناپذیری و نگهداری طولانی می‌باشند.

مواد غذایی که در قوطی‌های غیر قابل نفوذ بسته‌بندی شده‌اند، از عوامل مضر محیطی مانند میکرو ارگانیسم‌ها، رطوبت، اکسیژن و نور محافظت می‌شوند. (شکل ۱)

در ادامه سعی شده مهم‌ترین شاخص‌هایی که باید بسته‌بندی‌های فلزی جهت حفظ و نگهداری مواد غذایی از خود داشته باشند شرح داده شود:

۱- واکنش قوطی

واکنش‌های قوطی فولادی قلع اندود و مواد غذایی درون آن و همچنین اثرات جانبی واکنش‌هایی که بر طول عمر و کیفیت غذا اثر می‌گذارند بسیار پیچیده است، مهم‌ترین عوامل مؤثر بر این واکنش‌ها عبارتند از:

(۱) ترکیب شیمیایی ورق فلزی (فولاد پایه)



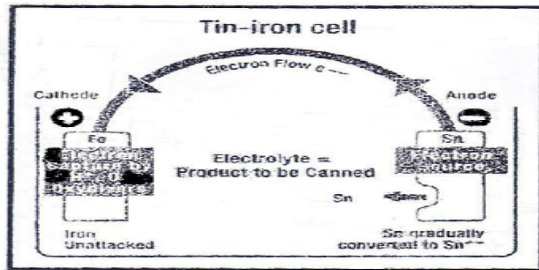
شکل ۱- قوطی‌های غیر قابل نفوذ

(۲) خواص مکانیکی ورق پایه

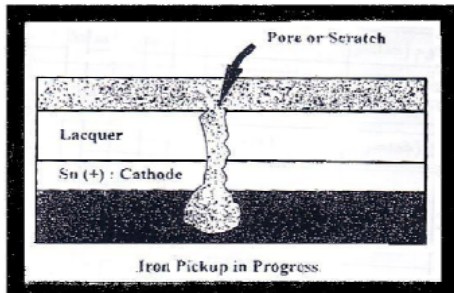
(۳) پوشش محافظ فلزی ورق فولادی (قلع) مورد استفاده و نقش لایه رویین

(۴) پوشش محافظ ثانویه (مانند لاک‌های پوششی بر روی ورق‌های فلزی)

۲- مقاومت به خوردگی



شکل ۲- سلول الکترولیتی قلع - آهن



شکل ۳- تصویر خوردگی ورق قلع اندود

۱-۳- ورق فولادی نوع MR

این نوع ورق دارای میزان کمی عناصر آلیاژی است و ناخالصی‌های آن حداکثر ۰/۰۲ درصد می‌باشد. این نوع ورق‌ها دارای مقاومت خوبی در برابر خوردگی هستند، لذا پیشنهاد می‌شود جهت ساخت قوطی‌های بسته‌بندی مواد غذایی اسیدی و غیراسیدی از این نوع ورق استفاده شود. (جدول ۱)

جدول ۱- حداکثر ناخالصی‌های فلزی پوشش قلع در ورق

قلع اندود

| عناصر | مقدار.٪ | عناصر | مقدار.٪ |
|--------------------|---------|-----------------------|---------|
| قلع (حداقل) | ۹۹/۸۵ | سرب (حداکثر) | ۰/۰۱ |
| آنتیموان (حدا کثر) | ۰/۰۴ | نیکل و کبالت (حداکثر) | ۰/۰۱ |
| آرسنیک (حدا کثر) | ۰/۰۵ | گوگرد (حداکثر) | ۰/۰۱ |
| بیسموت (حدا کثر) | ۰/۰۰۱ | روی (حداکثر) | ۰/۰۰۵ |
| کادمیوم (حدا کثر) | ۰/۰۰۱ | نقره (حداکثر) | ۰/۰۱ |
| مس (حداکثر) | ۰/۰۴ | سایر ناخالصی (حداکثر) | ۰/۰۱ |
| آهن (حداکثر) | ۰/۰۱ | | |

از نظر خوردگی، ورق قلع اندود را می‌توان به عنوان یک سیستم الکتروشیمیایی در نظر گرفت که در آن قلع و فولاد پایه، به صورت یک زوج الکترولیتی (کاتد و آنود) هستند، یعنی در محیط حاوی رطوبت و اکسیژن قلع به صورت کاتد در مقابل فولاد پایه عمل می‌کند. اما وقتی در محیط هوا وجود نداشته باشد (نظیر قوطی‌های کنسروی فرآورده‌های غذایی) عموماً قلع در مقابل فولاد، آنود محسوب می‌شود.

در واقع پولارایته زوج قلع - آهن به قدری پیچیده است که طبیعت خورنده محیط، زوج قلع - آهن و لایه اکسید ورق قلع اندود می‌توانند نقش خود را اعمال کنند.

زیرا پوشش قلع در برخی نقاط متخلخل است و سطحی از فولاد پایه در معرض هوا قرار می‌گیرد، در نتیجه وقتی ورق قلع اندود (که به صورت قوطی در آمده) در محیط خورنده قرار می‌گیرد سلول‌های موضعی الکترولیتی می‌توانند تشکیل شوند. در چنین زوج‌های الکترولیتی معمولاً آنود خورده شده و کاتد بدون تغییر باقی می‌ماند که به دنبال آن گاز هیدروژن در سطح کاتد آزاد می‌شود، در مواقعی که هیدروژن کافی در قوطی تجمع یابد، ممکن است قوطی متورم شده که به این پدیده تورم هیدروژنی گفته می‌شود.

خوردگی قوطی به وسیله فرآورده‌های غذایی، تحت تأثیر طبیعت عامل خورنده، فرآیند کنسرو کردن و همه متغیرهای موجود در ورق قلع اندود (که به صورت قوطی در آمده) می‌باشد. هر ماده غذایی قدرت خوردگی خاصی دارد و قدرت خوردگی ماده غذایی به مدت زمان نگهداری قوطی کنسرو نیز بستگی دارد. واکنش‌های قوطی فولادی قلع اندود و مواد غذایی درون آن و همچنین اثرات جانبی واکنش‌هایی که بر طول عمر و کیفیت غذا اثر می‌گذارند بسیار پیچیده است. مهم‌ترین عوامل مؤثر بر این واکنش‌ها شامل نوع فولاد پایه، خواص مکانیکی، پوشش قلع و پوشش ثانویه است.

۳- ترکیب شیمیایی ورق فلزی (فولاد پایه)

ترکیب آلیاژی و نوع ورق‌های فولادی بسته به کاربرد آنها متفاوت است اما باید به این نکته توجه داشت که ترکیب آلیاژی ورق نباید دارای عناصر سمی و مضر برای سلامتی انسان باشد. ورق‌های فولادی پایه مورد استفاده در صنعت بسته‌بندی به صورت (اشکال ۲ و ۳) می‌باشد.

۳-۲- ورق فولادی نوع L

این نوع ورق دارای میزان کمی از عناصر آلیاژی مانند مس، نیکل، کروم بوده و ناخالصی‌های آن حداکثر ۰/۰۲ درصد می‌باشد. این نوع ورق‌ها دارای مقاومت بسیار خوبی در برابر خوردگی هستند، لذا پیشنهاد می‌شود جهت ساخت قوطی‌های بسته‌بندی مواد غذایی که نیاز به مقاومت خوردگی بالا و متوسط دارند از این نوع ورق‌ها استفاده شود. این ورق ممکن است از نوع NL (با نیتروژن) باشد که استحکام بیشتری دارد.

۳-۳- ورق فولادی نوع D

ترکیب آلیاژی این نوع ورق مشابه نوع MR بوده با این تفاوت که مقدار آلومینیوم در ترکیب آلیاژی آن ناچیز است، لذا دارای قابلیت کشش و شکل‌پذیری بالایی است و پیشنهاد می‌شود جهت ساخت قوطی دو تکه از این نوع ورق استفاده شود.

۴- خواص مکانیکی ورق پایه

ورق قلع اندود مورد استفاده در ساخت قوطی باید خواص مکانیکی مناسب با نوع قوطی را دارا باشد. خواص مکانیکی ورق به نوع آن، یعنی ورق یک بار نورد شده یا ورق دو بار نورد شده بستگی دارد.

۵- پوشش محافظ قلع و نقش لایه رویین

در ورق فولادی قلع اندود، قلع در سطوح داخل و خارجی آن به منظور محافظت در برابر خوردگی وجود دارد. قلع بکار رفته باید دارای حداقل خلوصی برابر با ۹۹/۸۵ باشد.

در روش پوشش‌دهی الکترولیتی، در مراحل نهایی تولید توسط فرایندهای شیمیایی یا الکتروشیمیایی، بر سطح ورق لایه نازک نامرئی غیرفعال ایجاد می‌شود. این فرآیند شیمیایی روی سطح ورق الکترولیتی لایه‌ای با خصوصیات ویژه (نفوذناپذیری و مقاومت به خوردگی) ایجاد می‌کند. در ورق الکترولیتی بدون لایه رویین اکسید قلع گسترش خواهد یافت که سبب بی‌رنگ شدن ورق در طول نگهداری و عملیات پخت بعدی می‌شود. لایه گسترش یافته اکسید قلع اثرات نامطلوبی در اعمال پوشش‌های آلی (لاک‌پذیری) و لیتوگرافی (چاپ‌پذیری) دارد و از طرفی ممکن است سبب

کاهش قابلیت جوشکاری شود. در پوشش‌های حاصل از غوطه‌وری داغ، لایه اکسید هنگام تماس ورق پوشش‌دهی شده با هوا به صورت طبیعی تشکیل می‌شود. برای ایجاد لایه محافظ توسط اکسیداسیون، ورق‌ها پس از سفیدگری در یک محلول شیمیایی که ممکن است حاوی جریان باشد قرار می‌گیرند. ساختار لایه غیرفعال شامل پوششی از فلز کروم، اکسید کروم و اکسید کروم هیدراته بر سطح قلع می‌باشد. غیرفعال کردن ورق‌های الکترولیتی متناسب با وسایل و فرآیندهای تولید به روش‌های ذیل انجام می‌شود:

۵-۱- روش کربنات سدیم کاتدی

حداقل رویینه‌سازی را روی لایه نازک اکسید قلع ایجاد می‌کند و عموماً جهت نگهداری فرآورده شیرخشک در انبار استفاده می‌شود.

۵-۲- روش اکسید کرومیک

رویینه‌سازی متوسطی را روی لایه اکسید قلع شکل گرفته، اعمال می‌کند که پایداری آن محدود می‌باشد و در مواردی که به غیر فعال‌سازی در سطح بالا نیازی نیست، استفاده می‌شود. ورق‌های عمل شده با اسید کرومیک نباید بیش از ۲/۶۹ میلی‌گرم بر مترمربع بر روی سطح ورق کروم تشکیل دهند. برای نیازهای خاص، میزان کروم نباید بیش از ۱/۶۱ میلی‌گرم بر مترمربع باشد.

۵-۳- روش دی کرومات سدیم کاتدی

سطحی کاملاً غیرفعال روی لایه اکسید قلع تشکیل می‌دهد و دارای خواص زیر است:
(الف) حداقل افزایش اکسید قلع در طی انبارداری طولانی مدت.

(ب) حداقل تغییر رنگ در طول عملیات پخت بعدی که برای پوشش آلی و لیتوگرافی مورد نیاز است.

(پ) حداقل بی‌رنگ شدن در طول عملیات جوشکاری.

(ت) مقاومت نسبی به بی‌رنگ شدن ناشی از سولفید قلع برای برخی فرآورده‌های غذایی که حاوی ترکیبات سولفور هستند. ورق‌های عمل‌آوری شده با این روش باید مقداری معادل ۵/۳۸ میلی‌گرم بر مترمربع کروم بر روی سطح تشکیل دهند.

۵-۴- روش کرومات - فسفات کاندی - آندی

یک روئینه‌سازی ضعیف روی اکسید قلع تشکیل می‌دهد و عموماً برای فرآورده‌های لبنی قوطی شده و درب جارهای شیشه‌ای مناسب می‌باشد. ورق‌های عمل شده با این روش نباید بیش از ۱/۶۱ میلی‌گرم و ۲/۶۹ میلی‌گرم فسفات بر مترمربع روی سطح تشکیل دهند. (جدول ۲)

جدول ۲- انواع لایه روئین ورق قلع اندود

| درجه بندی | مقدار کرم و اکسید کرم میلی‌گرم بر متر مربع | روش |
|-----------|--|---------------------------------------|
| ۳۰۰ | ۱ تا ۳ | غوطه‌وری در داخل محلول بی کرومات سدیم |
| ۳۱۱ | ۴ تا ۹ | روش ۳۰۰ همراه با اعمال جریان الکتریکی |
| ۳۱۴ | بزرگ‌تر یا مساوی ۷ | روش ۳۱۱ با محلول غلیظ‌تر |

۶- پوشش‌های محافظ ثانویه

این پوشش‌ها در سه گروه طبقه‌بندی می‌شوند:

- الف- پوشش‌های ثانویه محافظ سطوح داخلی مانند لاک‌ها و لعاب‌های بهداشتی
 - ب- پوشش‌های رنگدانه دار محافظ سطوح خارجی مانند پوشش‌های سفید
 - پ- پوشش‌های بی‌رنگ محافظ سطوح خارجی مانند ورنی‌ها
- انواع رزین‌های طبیعی و یه مصنوعی بکار رفته در ساخت پوشش‌های ثانویه عبارتند از:

آلکیدها، اپوکسی استرها، اپوکسی فنلیک‌ها، اپوکسی آکریلات‌ها، اپوکسی آمینوها، الئوزین‌ها، ارگانوسل‌ها، پلی‌بو تادین‌ها، فنلیک‌ها، پلی‌استر فنلیک‌ها، پلی‌استرها و وینیل‌ها. البته پوشش‌های ثانویه وظایف مهمی را به عهده دارند که از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

- ۱- پوشش‌های ثانویه، سطوح داخلی قوطی فلزی را از تماس با محتویات مواد غذایی محافظت می‌نماید.
 - ۲- پوشش‌های ثانویه، سطوح داخلی قوطی فلزی از ورود یون‌های فلزی به داخل محتویات قوطی جلوگیری می‌نماید.
- از قوطی‌های فلزی بدون پوشش ثانویه برای مواد غذایی که حل شدن قلع (ورود قلع به محتوی) کمک به پایداری رنگ و طعم آن ماده غذایی می‌کند استفاده می‌شود. برای این نوع مواد غذایی (میوه‌جات و سبزیجات بی‌رنگ، آناناس، گلابی،

قارچ‌ها، مارچوبه و تعدادی از محصولات که در آنها گوجه فرنگی بکار رفته است) معمولاً وزن پوشش قلع بالا (۱۱/۲ گرم بر مترمربع) مورد نیاز است.

۳- پوشش‌های ثانویه موجب تسهیل در عملیات ساخت قوطی می‌گردد.

۴- پوشش‌های ثانویه بستر مناسبی را جهت لیتوگرافی و هویت دادن به محصول مهیا می‌نماید (طرح روی قوطی).

۵- پوشش‌های ثانویه به عنوان محافظی در برابر خوردگی و سایش محسوب می‌شوند.

نتیجه‌گیری

عوامل مهمی کیفیت قوطی فولادی مخصوص بسته‌بندی فرآورده‌های کمپوت و کنسرو را تحت تأثیر قرار می‌دهند. از آنجا که پوشش‌های ثانویه مخصوصاً پوشش‌های ثانویه داخل قوطی در تماس مستقیم با مواد غذایی می‌باشند و شناخت کافی نسبت به ورق قلع اندود مصرفی نیز وجود ندارد. بسیاری از مشکلات و ناپایداری سطح داخلی قوطی مواد غذایی در برابر محتوا، به پوشش داخلی قوطی نسبت داده می‌شود. در حالی که نقصان یا تغییر در هر کدام از خصوصیات کیفیتی ورق قلع اندود مانند نوع ترکیب شیمیایی، نوع ورق فلزی، وزن پوشش قلع، نوع پرداخت سطحی ورق و عیوب آن، روش پوشش‌دهی و اندازه کریستال‌های قلع، ممکن است باعث بروز مشکلاتی در صنعت بسته‌بندی فرآورده‌های غذایی (کمپوت و کنسرو) شود.

منابع فارسی:

۱- استاندارد ملی ایران شماره ۱۸۸۱ و سال ۱۳۸۱، ظروف فلزی غیرقابل نفوذ جهت نگهداری مواد غذایی - ویژگی‌ها

منابع لاتین:

- 1.A.Turner"canmaking; crown cork and seal wantage", UK, 1998.
- 2 H.C.Chen, C.Y wang and . B.S. Luh," commercial vegetable Processing "; Second Edition , Canada, 1988,97-99.
- 3." To Coat Or not Coat ": the canmaker , july 2001
4. S. Rangana, "Handbook of canning and Aseptic packaging ";
5. TATA MCGVAW, Hill, India 2001.

آدرس نویسنده:

کرج- میدان استاندارد- سازمان استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران- اداره بسته‌بندی سلولزی