ZVO Zentralverband Oberflächentechnik e.V.

REACh und kein Ende

DGO Deutsche Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik e.V.

Der Nächste, bitte! Die ECHA und EU auf der Jagd nach SVHC-Stoffen

Dr. Joachim Heermann, Dr.-Ing. Max Schlötter GmbH & Co. KG, Geislingen/Steige

Titandioxid, eine „Allerweltschemikalie", ist in der letzten Zeit unter REACh zu fragwürdigem Ansehen gelangt. Als bisher anerkanntermaßen nicht toxischer Stoff, der sich u.a. in Farben, Kosmetika, Lebensmitteln und Drogerieartikeln, wie z.B. Zahnpasta, wiederfindet, ist er in letzter Zeit besonders genau von Behördenseite einer neuerlichen Stoffbewertung unterzogen worden. Eine Einstufung als Stoff mit CMR[1]-Eigenschaften, wie dies nun von der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) vorgeschlagen wird, wäre verhängnisvoll und würde ihn auf kurz oder lang in Richtung Anhang XIV befördern. Unzählige Prozesse und Produkte können aber ohne diesen Stoff bisher nicht auskommen, d.h. Titandioxid ist in den Produkten direkt enthalten oder wird zu deren Herstellung verwendet. Deshalb ist die Gegenwehr der chemischen Industrie und des verarbeitenden Gewerbes gegenüber den Bestrebungen der Behörden entsprechend heftig. Ausnahmsweise ist die Galvanotechnik als solche mit ihren Verfahren nicht betroffen. Die empfohlene Einstufung ist aber immer noch stark umstritten.

Die vielen nützlichen Eigenschaften und Anwendungen von Titan in Verbindung mit Sauerstoff

Titandioxid (TiO_2, CAS-Nr. 13463-67-7) kommt in insgesamt vier natürlichen Modifikationen (Rutil, Anatas, Brookit, Riesit) und weiteren acht synthetisch hergestellten Modifikationen vor. Technische Bedeutung besitzen alleine die beiden natürlich vorkommenden Modifikationen Rutil und Anatas. Wie z.B. in Römpps Chemie-Lexikon nachzulesen ist, ist das weiße, kristalline, geschmack- und geruchlose Pulver unlöslich in Wasser, organischen Lösemitteln, verdünnten Säuren und Laugen, löst sich dagegen in heißer konzentrierter Schwefelsäure, Flusssäure und geschmolzenem Natriumhydrogensulfat bzw. Kaliumhydrogencarbonat. Ferner wird es von Wasserstoff, Kohlenstoff und Erdalkalien erst bei höheren Temperaturen angegriffen. Der kristalline Feststoff besitzt eine recht hohe Härte, weshalb er u.a. auch als „Abrasivum" in Zahncremes zum Einsatz gelangt. Diese Eigenschaften belegen, wie stabil bzw. inert dieser Stoff chemisch, mechanisch und thermisch ist. Insgesamt bringt Titandioxid Eigenschaften mit sich, die von der Industrie gerne und gezielt genutzt werden. Titandioxid an sich gilt als ungiftige Chemikalie, die nach Aufnahme aus dem menschlichen Körper unverändert ausgeschieden wird, und ist nicht als wassergefährdend eingestuft, Feinstaub aus Titandioxid wurde hingegen mit einem Arbeitsplatzgrenzwert von 10 mg/m³ einatembarer Partikel und 1.25 mg/m³ alveolengängiger Partikel belegt. Ferner ist Titandioxid preiswert, lichtbeständig, doppelbrechend und unter UV-Licht in seiner Modifikation als Anatas photokatalytisch aktiv. Letztere Eigenschaft wird z.B. für die photokatalytische Selbstreinigung ausgenutzt.

Dr. Joachim Heermann

[1] Carcinogenic, Mutagenic or toxic to Reproduction (krebserzeugend, erbgutverändernd oder fortpflanzungsgefährdend)

Abb. 1: Titandioxid als vielseitig verwendbarer Rohstoff (Quelle: www.farbenundlacke.de, www.inspect-online.de)

Die Herstellungsverfahren sind seit langem etabliert und ausreichend beherrscht

Zur großtechnischen Produktion von Titandioxid haben sich bisher nur das Sulfat- und Chlorid-Verfahren durchsetzen können. Das Sulfat-Verfahren, auch Schwefelsäure-Prozess genannt, ist ein relativ komplexer Herstellungsvorgang, der von dem häufig vorkommenden Mineral Ilmenit oder Ilmenitschlacke ausgeht, die naßchemisch unter Zuhilfenahme von Schwefelsäure aufgeschlossen werden. Weitere darauf folgende Reaktionsschritte umfassen die Reaktion mit Eisenschrott, die Hydrolyse des entstehenden Titansulfats und das abschließende Kalzinieren von im Prozess erzeugtem Titandioxidhydrat. Hierbei fällt jede Menge Dünnsäure an, die heutzutage meist nach Aufkonzentrieren dem Aufschluß der Ausgangsstoffe wieder zugeführt wird. Das Begleitprodukt Eisensulfat (Grünsalz) kann als Flockungsmittel in der Abwasserreinigung, zur Schlammbehandlung und zur Herstellung von Eisenoxid-Pigmenten verwendet werden. Das alternative Chlorid-Verfahren basiert auf mineralischem Rutil oder „Titanschlacken“, die durch Chlorieren mit gasförmigem Chlor in Gegenwart von Kohle und anschließende Oxidation des Reaktionsproduktes mit Sauerstoff bei erhöhter Temperatur in das Produkt Titandioxid umgesetzt werden. Das verwendete Chlor kann dabei im Kreislauf gefahren werden. Beide Verfahren können also im Sinne des Kreislaufwirtschaftsgesetzes betrieben werden. Um das nach beiden Verfahren erhaltene Titandioxid weiter zu veredeln, wird es meistens noch einer Nachbehandlung unterworfen. Diese alt gedienten Verfahren werden verfahrens- und arbeitsschutztechnisch ausreichend beherrscht, die von ihnen ausgehenden Risiken für die Mitarbeiter sind gut und umfangreich kontrolliert.

Jedes Jahr werden weltweit in etwa 6 Millionen Tonnen Titandioxid aus den Rohstoffen Ilmenit, Rutil und Titanschlacke gewonnen. Der größte Anteil in Höhe von 60 % wandert in die Herstellung von Pigmenten. Der Rest teilt sich auf die Endprodukte synthetisches Rutil und Titanschlacke (28 %) sowie technisch reines Titan, elektrische Leiter und chemische Zwischenprodukte (12 %) auf. Mehr als die Hälfte der produzierten Titandioxidpigmente werden in Farben und Lacken weiterverarbeitet. Auf die Herstellung von Kunststoffen entfallen ca. 25 % der Pigmente, und der Bedarf der Papierindustrie beziffert sich auf ca. 11 %. Lediglich 119 der 2328 derzeit gefertigten Farbtöne des RAL[2]-Farbsystems kommen ohne Titandioxid als Weißpigment aus. Die restlichen Mengen verteilen sich auf Anwendungen als Füllstoff in kosmetischen und pharmazeutischen Produkten sowie als UV-Schutz in Sonnenschutzprodukten. In Deutschland sind drei Hersteller von Titandioxid an fünf Standorten mit einer Gesamtkapazität von 480 000 Tonnen tätig. Das hier erzeugte Produkt ist überwiegend pigmentäres Titandioxid. Damit zählt Deutschland nach den USA und China als drittgrößter Titandioxidproduzent. Die größten Verbraucher sind Europa, Asien und Nordamerika.

Eine Fülle von möglichen Anwendungen in den unterschiedlichsten Industrien

Dem Konsumenten ist in der Regel gar nicht bewusst, in welchen Produkten ihm das Titandioxid überall entgegentritt. Die Anwendungsmöglichkeiten von Titandioxid sind schier unbegrenzt: Weißfärben und

[2] Dieses System dient der Normierung und Standardisierung von Farbtönen, um die Farbkommunikation zu erleichtern. Die Abkürzung RAL steht für Reichs-Ausschuss für Lieferbedingungen und stammt bereits aus dem Jahre 1925

Abb. 2: Beispiele für alltägliche Anwendungen von Titandioxid: Anstrichfarben (Quelle: www.mappe.de), Lebensmittelumhüllungen (Quelle: www.laborpraxis.vogel.de), Zahncremes (Quelle: www.zm-online.de) und Sonnenschutzmittel (Quelle: www.ktipp.de)

Aufhellen von Buntpigmenten, Trübungsmittel für Email, Bau von Kondensatoren in der Elektronikindustrie, Mattierungsmittel in Chemiefasern, Füllstoffe in Kautschuken, Träger für Katalysatoren in der chemischen Industrie, Katalysator in der Kjeldahl-Methode. Weiterhin wird es zum Herstellen von optischen Gläsern, Lacken, Anstrichstoffen, Straßenbahnmarkierungsfarben, Kosmetika (Sonnenschutzmitteln, Lippenstiften, Körperpudern, Seifen, Perlglanzpigmenten, Zahnpasta), pharmazeutischen Spezialitäten, Nahrungsergänzungsmitteln, Textilien, Arznei- und Lebensmittelumhüllungen, Druckfarben, Korrekturfarben, optischen Prismen, synthetischen Schmucksteinen, Diamantimitaten eingesetzt. Sogar in Zigarren werden geringe Zusätze von Titandioxid verwendet, um die so geschätzte weiße Asche nach dem Tabakgenuss erhalten zu können. Die bedeutendste Anwendung ist aber der Einsatz als Weißpigment in der Lack- und Farbenindustrie. Im Colour-Index ist es unter C.I. Pigment White 6 bzw. C.I. 77891 zu finden. Die Lebensmittelindustrie kennt es unter dem Lebensmittelfarbstoff E171. Alle diese Verwendungen durch „unbedenklichere Substituate“ zu ersetzen, entspräche einer gewaltigen Kraftanstrengung, die so von niemandem gewünscht sein kann.

Titandioxid auf seinem Weg in Richtung Anhang XIV

Die französische Agentur für Nahrungssicherheit, Umwelt und Arbeitsschutz (ANSES) hatte im Jahr 2015 bei der ECHA den Antrag eingereicht, Titandioxid als krebserzeugend zu bewerten und dementsprechend einzustufen. ANSES ist der Auffassung, dass Titandioxid in die Kategorie 1B – vermutete kanzerogene Wirkung nach Einatmen – einzustufen sei. Dies hätte zur Folge, dass Titandioxid als besonders besorgniserregender Stoff auszuweisen ist. Die Aufnahme auf die Kandidatenliste wäre dann nur noch eine Frage der Zeit. Eine Einstufung in Kategorie 1B würde aber auch Bereiche und Anwendungen betreffen, in denen es zu keiner inhalativen Exposition mit Titandioxid kommen kann.

Nach einer eingehenden Stoffbewertung und der öffentlichen Kommentierungsphase hat der Risikobewertungsausschuss (RAC[3]) der ECHA den Vor-

schlag erarbeitet, Titandioxid als einen Stoff, der im Verdacht steht, nach Einatmen Krebs zu verursachen (Kategorie 2), einzustufen. Die Beurteilung des karzinogenen Potentials des Stoffes erfolgte dabei nach den Kriterien der Verordnung über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen (CLP[4]) und berücksichtigt dabei alleine naturwissenschaftliche Daten. Die Einstufung wurde ausschließlich auf den Gefährdungseigenschaften des Stoffes vorgenommen. Unberücksichtigt blieben sowohl die Wahrscheinlichkeit, mit dem Stoff überhaupt in Kontakt zu gelangen, als auch das Risiko einer inhalativen Exposition. Diese Empfehlung wird voraussichtlich im Herbst an den REACh-Regelungsausschuss weitergereicht, der dann zudem sozioökonomische Daten in seine Bewertung einfließen lassen wird, um voraussichtlich im kommenden Jahr die Einstufung von Titandioxid festzulegen.

Die Auswirkungen einer entsprechenden Einstufung auf die Industrie wären gravierend

Die Industrie ist alles andere als erfreut über die Entwicklungen im Falle des Titandioxids. Für den Verband der Chemischen Industrie (VCI) sei die Bewertung des Stoffes toxikologisch nicht nachzuvollziehen und verunsichere unnötigerweise den Verbraucher. Die Studien, auf die sich der französische Vorstoß zur Einstufung von Titandioxid begründet, seien 20 bis 30 Jahre alt und an Ratten durchgeführt worden, die mit extrem hohen Konzentrationen an Titandioxidstäuben traktiert worden seien. Diese Konzentrationen lägen um mindestens das 200-Fache über dem Arbeitsplatzgrenzwert, der für alveolengängige Stoffe vorgeschrieben sei. Ob hier nun die toxischen Eigenschaften des Stoffes oder eher eine Lungenüberladung mit Staubpartikeln zum Tragen kämen, sei so aus den Studien nicht abzuleiten. Zudem seien solche Studienergebnisse nicht auf den Menschen übertragbar. Epidemiologische Studien zeigten ebenfalls keinen Zusammenhang zwischen Exposition mit Titandioxidstaub am Arbeitsplatz und einem Krebsrisiko. Diese Haltung unterstützt auch der Bund der deutschen Industrie (BDI) in einem Positionspapier: „Der vorgelegte Vorschlag [der französischen Behörde] ist aus toxikologischer Sicht nicht sachgerecht. Von einer Einstufung ist deshalb abzusehen.“ Die bestehende Reglementierung böte bereits ausreichenden Schutz und Sicherheit vor möglichen Gefahren. Eine neu hinzukommende Einstufung verursache rechtliche Probleme, brächte aber keinerlei zusätzlichen Nutzen für den Schutz des Menschen und der Umwelt. Die Folge einer Einstufung sei außerdem ein unverhältnismäßiger Eingriff in die wirtschaftliche Betätigungsfreiheit, die in Deutschland grundrechtlich geschützt sei. Sollte die EU-Kommission eine entsprechende Entscheidung fällen, sei diese nach Ansicht des BDI rechtswidrig. Um sich gegen die Stigmatisierung von Titandioxid zur Wehr zu setzen, unterschrieben 92 Unternehmen des Verbands der deutschen Lack- und Druckfarbenindustrie ein Memorandum. Der Verband der Mineralfarbenindustrie fasst die Diskussion um die Einstufung von Titandioxid als Präzedenzfall auf. Beide letztgenannten Verbände klären in ihrer gemeinsamen „Initiative pro Titandioxid“ über die Eigenschaften und Gefahren des Rohstoffes auf. Alle Industrievertreter sind sich darin einig, dass eine Einstufung gravierende Auswirkungen auf die Industrie zur Folge hätte, denn Produkte, die krebserzeugende Stoffe beinhalten, dürfen nicht frei an Endverbraucher abgegeben werden.

Das Für und Wider für Titandioxid ist ausufernd

Renommierte Organisationen, wie z.B. die International Agency for Research on Cancer oder das französische National Institute for Agricultural Research (INRA) berichten über Ergebnisse bzw. angefertigte Studien, die belegen sollen, dass Titandioxid sich im Körper anreichert, den Darm schädigt, über den Darm resorbiert und in den Blutkreislauf aufgenommen wird, das Immunsystem schwächt und im schlimmsten Falls sogar Krebs auslösen könnte. Titandioxid als Nanopartikel soll sogar in der Lage sein, in menschlichen Zellen ähnliche Vorgänge in Gang setzen zu können, wie dies für äußerst gefährliche Stoffe, wie z.B. Asbest, nachgewiesen sei. Solche oder ähnliche Stoffe lösen Entzündungsreaktionen aus und generieren hohen oxidativen Stress, der sowohl Gewebe als auch die Erbsubstanz (DNA) schädigen kann.

Immer wieder werden Studien ins Feld geführt, die die Gefährlichkeit von Titandioxid belegen sollen.

[3] Committee for Risk Assessment

[4] Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr 1907/206 (CLP)

Gefahren von Titandioxid gehen demnach für den Menschen und die Umwelt aus. Aber auch Gegenstudien sind in Umlauf, die die „Unbedenklichkeit“ des Stoffes ausweisen. Dass Menschen auf Grund der Einwirkung von Titandioxid oder des Gebrauches Titandioxid-haltiger Produkte (massiven) gesundheitlichen Schaden erlitten hätten oder sogar verstorben wären, konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Es seien keine Krankheitsfälle verursacht durch Titandioxid bekannt. Wie immer im Falle von Studien läßt sich recht trefflich über deren Ergebnisse und Interpretation streiten – so auch hier. Es ließe sich noch vieles für und wider Titandioxid ins Feld führen. Dies würde jedoch den Rahmen dieses Aufsatzes bei weitem sprengen.

Sind sich die Behörden und die EU-Kommission der Tragweite ihrer gefällten Entscheidungen immer bewußt?

Wie es nun auch immer um das Gefährdungspotential von Titandioxid bestellt sei, sollte man die Kirche doch im Dorf lassen. Hat man denn aus dem Fall Borsäure überhaupt nichts gelernt? Borsäure ist ebenfalls eine Chemikalie mit weit verbreiteter und großvolumiger Verwendung. Auch Borsäure sollte in den Anhang XIV aufgenommen werden. Dies wurde nun vorübergehend – wir berichteten darüber in der Ausgabe 08/2017 der Galvanotechnik – durch die Verordnung (EU) 2017/999[5] gestoppt oder vielmehr eine endgültige Entscheidung vorerst aufgeschoben. Trotzdem gilt Borsäure weiterhin als CMR-Stoff (SVHC[6]). Chromtrioxid ließe sich hier ebenfalls als weiteres Beispiel für Probleme im behördlichen Umgang mit weit verbreiteten, großvolumigen Stoffen nennen.

Warum einfach, wenn es auch kompliziert geht! Eigentlich ist Titandioxid wieder ein Beispiel für ein Problem des Arbeitsschutzes. Jeder Feststoff, der als Staub lungengängig ist, kann grundsätzlich in Abhängigkeit von der Konzentration krebserzeugend wirken. Titandioxid an sich ist jedoch nicht krebserzeugend. Deshalb sollte zur Kontrolle der von Titandioxid ausgehenden Gefahren wahrscheinlich ein Arbeitsplatzgrenzwert das adäquate bzw. probate Mittel sein. Die vorgeschlagene Einstufung ist weiterhin umstritten. Es bleibt nur zu hoffen, daß die Behörden in ihrer Reglementierungswut nicht über das angestrebte Ziel hinausschießen.

[5] Verordnung (EU) 2017/999 der Kommission vom 13. Juni 2017 zur Änderung von Anhang XIV der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACh)

[6] Substance of Very High Concern (besonders besorgniserregender Stoff)

Die Entfettung

Grundlagen – Theorie – Praxis

Von Ing. Chem. Edith Lutter. Zweite Auflage 1990. 100 Seiten mit 38 z. T. farbigen Abbildungen und zahlreichen Tabellen. 47,55,– Inkl. 7 % MwSt. zzgl. Porto und Verpackung. ISBN 3-87480-055-5

Die Entfettung ist einer der wichtigsten Arbeitsgänge bei der Oberflächenbehandlung, die Herstellung einer galvanisierfähigen Oberfläche eine der wesentlichen Grundlagen für die Abscheidung haftfester, gleichmäßiger und korrosionsbeständiger Überzüge. Der Autor beschränkt in diesem Buch den Entfettungsprozess nicht separat, sondern stets unter dem Blickpunkt der Galvanisierbarkeit. Vermeidbare Ursachen für mögliche Fehlerquellen werden besprochen und die Zusammenhänge zwischen Werkstoff und Bindungsartten der Befettung aufgezeigt.

Eugen G. Leuze Verlag

Karlstraße 4 · D-88348 Bad Saulgau · Tel. D 75 81/48 01-0 · Fax D 75 81/48 01-10
buchbestellung@leuze-verlag.de · www.leuze-verlag.de