

UTICAJ BIOCIDNA NA VIJEK TRAJANJA EMULZIJA

Autori: Marica Dugić¹, Pero Dugić², Tatjana Botić³, Branka Kojić⁴,
^{1,2,4} Rafinerija ulja Modriča, majad@modricaoil.com; ³ Tehnološki fakultet Banja Luka

IZVOD

Sredstva za obradu metala su kompleksne mješavine supstanci, koje se konstantno mijenjaju usljed hemijskih, fizičkih i mikrobioloških faktora koji obilježavaju sisteme u fabrikama koje se bave različitim obradama metala.

Za proizvođače i korisnike sredstava za obradu metala, posebno vodorastvornih, pravi je izazov smanjenje nekontrolisane kontaminacije mikroorganizmima kako emulzija, tako i čitavog sistema.

Ovaj rad opisuje na koje se sve načine može uticati na produženje vijeka trajanja emulzija u cilju smanjenja troškova, a ujedno i količine svih iskorištenih fluida kada postanu otpad. Poseban naglasak je dat na pravovremenu analizu mikrobiološke zagađenosti emulzija i izbor adekvatnih biocida. Zbog zabrane korištenja pojedinih komponenti koje negativno utiču kako na zdravlje ljudi tako i na okolinu, izbor mnogih komponenata koje se koriste kao biocidi je sužen, što je dovelo do mnogobrojnih istraživanja u oblasti obrade metala.

Ključne riječi: vodorastvorna sredstva za obradu metala, gljivice, bakterije, kvasci, biocidi

EFFECT OF BIOCIDES AT LIFETIME OF EMULSIONS

Abstract: Metalworking fluids are complex mixtures of substances that are constantly changing due to chemical, physical and microbiological factors that characterize systems in factories that deals with a variety of metal processing.

For manufacturers and users of metalworking fluids, especially watermiscible fluids, the real challenge is the reduction of uncontrolled contamination with microorganism, both of emulsions and of whole system.

This paper describes in what are the ways to affect the extension of emulsion lifetime in order to reduce costs and also amount of used fluids when they become waste material. Special accent is given to timely analysis of microbiological contamination of emulsion and the selection of appropriate biocides. Due to the ban on the use of particular components that negatively affect both human health and the environment, the selection of many components that are used as biocides was reduced, which brings to numerous studies in the metalworking field.

Keyword: watermiscible metalworking fluids, fungi, bacteria, yeast, biocides.

UVOD

Fluidi koji se koriste za obradu metala moraju imati brojne funkcionalne osobine. Formulirani kao sredstva za hlađenje i podmazivanje, skraćeno SHP, pored funkcionalnih osobina vezanih za specifičnosti obrade, moraju osigurati i otpornost na koroziju, imati dobru elektrohemijsku otpornost, produženu otpornost na mikrobnu degradaciju, a jako je bitno da budu što manje štetni za okolinu i ljude koji sa njima dolaze u kontakt tokom upotrebe. Nakon završenog upotrebog vijeka ne smiju biti opasni za okolinu i ljude i trebaju osigurati laku i sigurnu regeneraciju. Nemogućnost fluida da izvrši bilo koju funkciju može dovesti do potencijalnih komplikacija u radu, zastoja procesa i problema sa kvalitetom proizvoda. Jedna od možda najčešćih komplikacija je mikrobna degradacija fluida, koja danas može biti uspješno kontrolisana.

Fluidi koji se rastvaraju u vodi mogu davati sa vodom mliječne emulzije, polusintetske i sintetske vodene rastvore i radi svoga sastava jako su podložni mikrobiološkoj kontaminaciji.

Voda, koja se upotrebljava za pravljenje emulzije ili rastvora može biti veoma ozbiljan izvor mikrobiološke kontaminacije.

Tokom vremena korištenja emulzije u proizvodnim pogonima, dolazi do pogoršanja kvaliteta radi raznih uzročnika. Iscrpljivanje emulzija i rastvora radi obavljanja funkcija obrade metala nije jedini uzrok pogoršanja kvaliteta. Industrijska higijena je veoma bitan faktor za produženje vremena korištenja i ona uključuje niz postupaka, od pravovremenog uzimanja uzoraka za laboratorijsku analizu, osvježavanja, prozračivanja, upotrebe adekvatno pripremljene vode, odstranjivanje nakupina stranog ulja, higijene radnika i radnog prostora.

Da bi se osigurale optimalne i dugotrajne performanse bilo kojeg fluida za obradu metala, zaštita za usporavanje razvoja i rasta mikroorganizama bi trebala biti integralni dio procesa obrade metala. Zato u sastav formulacija koncentrata SHP ulazi i posebna grupa dodataka, popularno nazvana biocidi.

Danas se posebno kod ove oblasti maziva, radi direktnog kontakta radnika, posmatraju karakteristike sredstava za obradu metala koje mogu imati negativne efekte na radnom prostoru. Sve komponente koje ulaze u sastav, a posebno biocidi, stavljene su u grupu hemikalija koje radi svoje direktne primjene mogu imati uticaj u životnoj sredini, to jest uticaj na zdravlje ljudi, uticaj na vodu, tlo i vazduh. Osobe koje rade u ovoj oblasti dolaze u doticaj sa njima preko kože, odjeće, ili putem inhalacije. Kada ta sredstva budu iskorištena, njihovo zbrinjavanje zavisi od sastava svakog pojedinog sredstva, te namjeni koje je sredstvo imalo.

U ovom radu prikazan je jedan primjer pravovremenog prepoznavanja mikrobiološkog zagađenja emulzija, adekvatne laboratorijske analize, izbora i doziranja biocida u eksploatacionim uslovima, što sve može znatno produžiti vrijeme korištenja emulzije i njenog sigurnijeg tretmana kada završi svoj vijek.

2. EKSPERIMENTALNI RAD

Iako sredstva za obradu metala čine manje od 10 % od ukupnih troškova proizvodnje, nastoji se odabrati što efikasnije sredstvo koje se može koristiti duže vrijeme. Svako sredstvo ima svoj životni vijek, koji ovisi o upotrijebljenim supstancama u formulaciji, vrstama obrade, postupanju sa SHP i o mnogim drugim faktorima. SHP su podložni kvarenju, koje se može definisati kao bilo koja promjena koja utiče na njegovo korištenje. Zajedno sa proizvođačima SHP nastoji se produžiti korištenje svakog SHP.

Najčešći primarni simptomi koji ukazuju na mikrobiološko kvarenje SHP su:

- promjena mirisa
- smanjenje pH vrijednosti
- promjene u stabilnosti emulzije
- povećanje stepena korozije
- pojava dermatitisa i iritacije kože radnika koji dolaze u doticaj sa emulzijom
- povećanje škarta kod obrađivanih dijelova
- nakupine na filterima i njihovo začepljanje
- fleke na obrađivanim dijelovima
- smanjen radni vijek alata
- nepredviđene promjene kod emulzija

Svaki od ovih simptoma ukazuje da je došlo do nekontrolisane kontaminacije i da je što prije potrebno preduzeti korektivne mjere. Da bi se odredilo koji postupci se trebaju primijeniti, potrebno je uzimati uzorke emulzija i rastvora za vrijeme rada i analizirati ih u laboratorijama. Kada je već došlo do kontaminacije mikroorganizmima, nakon analize potrebno je tražiti instrukcije od proizvođača SHP o korekcijama pojedinih karakteristika, savjete za poboljšanje industrijske higijene i tzv. njege SHP. Pošto se njegovanjem emulzije smatra i stavljanje rasta mikroorganizama pod kontrolu, potrebno je imati odgovarajuću opremu u laboratoriji za izvođenje mikrobiološke analize.

Predmet ovoga eksperimentalnog rada sastojao se u istraživanju odabira i optimalnog dodavanja biocida u vodorastvorna SHP čiji koncentracije su proizvedeni na posve različitim osnovama. Jedan SHP (sistem 1.) je na bazi mineralnog ulja i sa vodom gradi mliječne emulzije, koje su korištene za operacije brušenja i operacije rezanja. Drugi SHP (sistem 2.) je proizveden na osnovu sintetskih sirovina i sa vodom daje prozirne rastvore koji se koriste kod operacija brušenja.

2.1. Priprema sistema za SHP i pravljenje emulzija i vodenih rastvora

Najbolja strategija je da se početak borbe protiv bakterija i gljivica od samog početka vodi već kod odabira SHP. Formulirana je široka paleta tzv. biostabilnih sredstava koja su otpornija na djelovanje mikroorganizama. Komponente kao što su borati, određeni amini i posebno odabrani biocidi koji sinergistički djeluju, mogu usporiti razmnožavanje mikroorganizama. To je bilo moguće iskoristiti kod odabira SHP koje je korišteno u sistemu 2. i takva sredstva mogu se smatrati kao biostabilna.

Slijedeći važan korak je bio priprema čitavog sistema za emulziju, koja se sastoji od ispiranja i dezinfekcije svih dijelova (cjevovoda, rezervoara za emulziju, mlaznica, alata) sa sredstvima koja sadrže i odgovarajuće biocide. Centralni spremnici su tretirani sa sredstvom kod koga su aktivne supstance na bazi: 3-iodo-2-propinyl butylcarbamata, 1,2-benzisothiazole-3(2H)-one, etoksiliranog alkohola i natrijum hidroksida. U Tabeli 1. su navedeni mikroorganizmi na koje djeluje upotrijebljeno sredstvo. [1]

Time se osigurava sprečavanje onečišćenja nove emulzije ili vodenih rastvora kako bakterijama i gljivicama, tako i ostalim nakupinama, te nesmetan početak rada čitavog sistema i funkcionisanje emulzije.

Tabela 1. Mikroorganizmi na koje utiče sredstvo za dezinfekciju i pranje sistema

| Bakterije | Gljivice | Kvasci |
|---------------------------|-------------------------|------------------|
| Klebsiella aerogenes | Acremonium spec | Candida albicans |
| Pseudomonas fluorescens | Fusarium spec. | |
| Legionella pneumophila | Aspergillus niger | |
| Pseudomonas putida | Goetrichum candidum | |
| Mycobacterium immunogenum | Fusarium solani | |
| Staphylococcus aureus | Penicillium mineoluteum | |
| Proteus vulgaris | | |

Danas su dostupne mnogobrojne vrste biocida koji mogu u SHP djelovati samo kao fungicidi, samo kao baktericidi, ili kombinovani. Moguće je odabrati biocide koji se preventivno direktno ugrađuju u formulaciju, a postoje i biocidi koji se koriste kod naknadnih tretmana emulzija koje su već zaražene i kod kojih postoji mogućnost da se time produži njihov radni vijek, ili da postanu sigurniji kao otpad za što bezbedniji tretman.

Potrebne karakteristike biocida koji se ugrađuju prilikom proizvodnje koncentrata za vodorastvorna sredstva za obradu metala, a koje ima i upotrijebljeni biocid u emulziji Sistema 1. su:

- rastvorljivost u koncentratima, pogotovo koji su zasnovani na mineralnom ili biljnom ulju, može se smatrati kao osnovni zahtjev
- bez neprijatnog mirisa, bilo da je to njegov sopstveni miris ili miris koji nastane reakcijom sa mikroorganizmima ili ostalim komponentama u formulaciji
- dobra kompatibilnost sa kožom; pošto se djelovanje biocida većinom zasniva na reakciji sa proteinima u mikroorganizmima, proteini kože su često podložni riziku od napada biocida;

međutim, rizik od dermatitisa počinje najčešće u koncentracionom opsegu iznad uobičajenih koncentracija koje se koriste u SHP

- niska toksičnost; ne smije doći do toksičnih efekata kada biocidi uđu u tijelo ili kroz kožu, inhalacijom ili eventualnim gutanjem SHP
- ne smiju biti opasni po vodu; iako biocidi ulaze u postrojenje za tretman otpadnih voda u niskim koncentracijama preko otpadne vode iz sistema za SHP, neophodna je njihova sposobnost da se mogu biološki razgraditi, kod bioloških postrojenja za prečišćavanje, da bi se izbjegla zagađenja vode za piće i vodenih bića
- visoka ekonomičnost, pogotovo kod odabira ili baktericida ili fungicida pojedinačno, ako to zahtijeva potreba, te određivanje prave koncentracije

Tabela 2. Podaci o centralnim spremnicima za emulziju(1.) i vodeni rastvor (2.)

| Karakteristike spremnika u sistemu | Centralni spremnik sistema broj 1. | Centralni spremnik sistema broj 2. |
|------------------------------------|--|------------------------------------|
| Zapremina spremnika | 30 m ³ | 20 m ³ |
| Procenat emulzije | 5% | 5% |
| Način pripreme emulzije | Posuda za pripremu | Direktno u rezervoaru |
| Prozračivanje emulzije | Da, miješanje vazduhom | Da, miješanje vazduhom |
| Način odvajanja špona | Kaskadni sistem, mehaničko, filtracija | Mehaničko, filtracija |
| Način odvajanja stranog ulja | Skimeri | Skimeri |
| Priprema vode za emulziju | Ne | Da, omekšavanje |
| Tvrdoća vode | 20 °dH | 15 °dH |

Biocid koji je upotrijebljen u formulaciji SHP kod koncentrata (1.) je prema ispitivanjima u laboratoriji proizvođača efikasan u koncentraciji od 0,1 do 0,3 % u finalnom SHP, odnosno pripremljenoj emulziji koja ima minimalnu koncentraciju od 4 %.

Prema osnovnom hemijskom sastavu taj biocid je: 1,3,5-tris(2-hydroxyethyl)-hexahydro-s-triazin. U Tabeli 3. su navedeni mikroorganizmi na koje djeluje biocid i minimalna doza koja je potrebna za preventivno djelovanje. [1]

Tabela 3. Vrste mikroorganizama na koje djeluje upotrijebljeni biocid i potrebna minimalna količina biocida za efikasno djelovanje za vrijeme rada emulzije u opsegu odgovarajućih koncentracija

| Bakterije | ppm | Gljivice | ppm | Kvasci | ppm |
|------------------------|-----|-------------------------|-------|------------------|-------|
| Pseudomonas aeruginosa | 150 | Aspergillus niger | 1000 | Candida albicans | >1500 |
| Pseudomonas putida | 200 | Penicillium mineoluteum | 1500 | | |
| Proteus vulgaris | 150 | Fusarium solani | >1500 | | |
| Escherichia coli | 200 | Geotrichum candidum | >1500 | | |
| Staphylococcus aureus | 150 | | | | |

Formulacija koja je korištena kod koncentrata od kojega je pripremljen vodeni rastvor u Sistemu 2. nije dodatno sadržavala biocid radi upotrebe biostabilnih komponenata.

Podaci o centralnim spremnicima Sistema 1. i Sistema 2. navedeni su u Tabeli 2.

2.2. Uzimanje uzoraka emulzije i vodenog rastvora iz centralnih sistema i slanje na analizu u laboratoriju

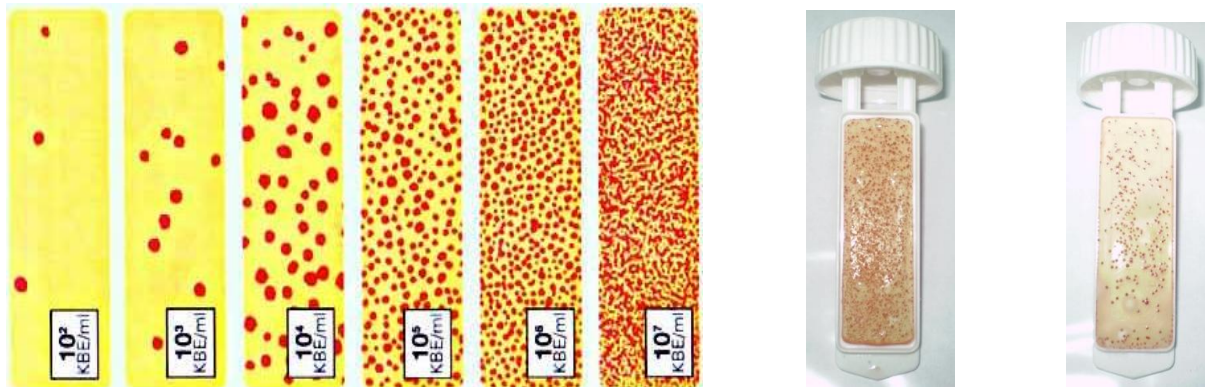
Za vrijeme cjelokupnog korištenja emulzije potrebno je održavati dobru industrijsku higijenu i pravovremeno uzimati uzorke za analizu u odgovarajućim laboratorijama.

Analiza radne emulzije uključuje i niz karakteristika koje se mogu ispitivati u pogonskim uslovima, kao što je mjerenje pH, analiza koncentracije emulzije mjerenjem ručnim refraktometrom, provjeravanje mirisa, pregledavanje izgleda emulzije. Većina fabrika ima tu praksu, ali uočavanjem prvih znakova kvarenja emulzije ili vodenog rastvora potrebna je brza reakcija. To se primjenjivalo prilikom praćenja stanja SHP kod oba sistema koja su obuhvaćena ovim ispitivanjima.

Nakon formiranja emulzija u oba sistema, prvi puta nakon tri mjeseca rada, zatim oko sedam mjeseci rad, stručna lica za praćenje primjene proizvoda u eksploatacionim uslovima uzeli su uzorke radnih emulzija za analizu. Uzorci su uzeti direktno sa povratnog voda za emulziju i u odgovarajućim posudama dopremljeni u laboratoriju za analizu. Od uzimanja uzoraka do analize osnovnih karakteristika kao što su: pH, stabilnost, korozija i analiza prisustva bakterija ili gljivica, nije prošlo više od 20 sati, pošto duže stajanje emulzije može dati pogrešne rezultate nabrojanih analiza. Nakon tri mjeseca rada analiza svih karakteristika je pokazala da se osim postizanja koncentracije od 5 % može nastaviti sa radom.

Dolaskom ljetnih mjeseci u emulziji Sistema 1. i radom u tri smjene, počeli su prvi problemi sa kvarenjem emulzije, na što je ukazao neprijatan miris. Brzom intervencijom uzimanja uzoraka i analizom u laboratoriji koja se sastojala i od mikrobiološke analize pomoću "Dip slajd" hranjivih podloga, došlo se do podatka da je emulzija mikrobiološki zagađena sa bakterijama, 10^7 CFU. Rezultat analize prisutnosti gljivica je bio negativan, odnosno druga strana pločice sa roze-bengalskim agrom nije pokazala promjenu u odnosu na etalon.

Zagađena emulzija je tretirana u laboratoriji sa baktericidom na bazi formaldehida i derivata triazina i rezultati analize su bili prihvatljivi za davanje korekcije u emulziju iz sistema broj 1. Na Slici 1. prikazana je fotografija etalona za upoređivanje i izgled hranjivih podloga za određivanje broja bakterija prije i nakon izvršenih tretiranja emulzije sa biocidom u laboratorijskim uslovima.



Slika 1. Fotografije etalona za određivanje broja bakterija u SHP i pločica nakon inkubacije, prije i poslije tretiranja sa biocidom zaražene emulzije iz Sistema 1.

Na osnovu laboratorijskih testova data je preporuka da se i u centralnom sistemu 1. emulzija tretira sa 0,5 % biocida koji je korišten i kod laboratorijskog tretmana. Nakon uspješne intervencije u sistemu produžen je vijek i upotrebljivost emulzije. Ostale karakteristike kao što su pH vrijednost, miris, koncentracija i izgled emulzije su dovedene u zadovoljavajuće granice. Emulzija je od tamno-sive boje nakon tretmana biocidom dobila mliječno-bijelu boju. Nastavljeno je sa obradom.

Uzorak vodenog rastvora iz Sistema 2. je nakon rada od sedam mjeseci analiziran u laboratoriji gdje je utvrđeno prisustvo gljivica. Odabran je fungicid u koncentraciji od 0,3 % i nakon ponovljenog testa na roze-bengalskom agru je dobiven zadovoljavajući rezultat. Na isti način je tretiran i rastvor u Sistemu 2. Time je spriječeno začepljavanje filtera, neprijatan

miris, korozija i uopšteno lošija obrada. U Tabeli 2. prikazana je fotografija etalona za određivanje kolonija gljivica i pločica prije i poslije tretmana sa fungicidom.

Jedinice formiranja kolonija (colony forming units), obično skraćeno kao CFU, odnose se na pojedine kolonije bakterija, kvasca ili plijesnji i koristi se kao mjera broja mikroorganizama prisutnih u, ili na površini uzorka. Mogu se izraziti kao CFU po jedinici težine, po jedinici površine, odnosno CFU po jedinici zapremine, zavisno od vrste ispitanog uzorka. U Njemačkoj se koristi skraćenica KBE (Koloniebildende Einheit). [2]

Dip slajd[®] hranjive podloge koriste se za mjerenje količine anaerobnih bakterija u vodenim rastvorima i u emulzijama za obradu metala. Sastoje se od plastične pločice smještene u plastičnu sterilnu cjevčicu na čijim površinama su postavljene hranjive podloge za detekciju i određivanje ukupnog broja bakterija, a na drugoj strani za određivanje ukupnog broja gljivica. Nakon uranjanja pločice sa hranjivim podlogama u ispitivanu emulziju i ponovnog zatvaranja u plastičnoj cjevčici, potrebno je inkubiranje na 30 °C u trajanju od 48 sati. Nakon toga se izgled svake strane pločice sa hranjivim podlogama upoređuje sa etalomom i određuje broj bakterija ili gljivica. [3]



Slika 2. Etalon Roze – bengalskog agra za određivanje plijesnji u emulziji i fotografija pločica prije i posle tretiranja sa fungicidom uzorka vodenog rastvora iz Sistema 2.

ZAKLJUČAK

Iako danas postoje biocidi koji se mogu dodavati u emulzije bilo kao preventiva u formulaciji koncentrata, ili naknadnim tretiranjem, dodavanjem u već zagađenu emulziju, borba sa mikrobiološkom zagađenosti SHP je velik posao. To iziskuje stalni nadzor radnih emulzija, uzimanje uzoraka za analizu, opremljenost laboratorije i obučenost kadra. Ali bez saradnje radnika koji rukuju sa emulzijom i dobre industrijske higijene, taj posao je teži.

Ovo je samo dio primjera iz prakse koji je pokazao da se pravovremenim prepoznavanjem znakova kvarenja SHP, uzimanjem uzoraka i analiziranjem u laboratorijama, istraživanjem i odabirom najefikasnijeg biocida i zatim tretmanom u fabrikama, može znatno produžiti radni vijek SHP. Kod odabira biocida za naknadno tretiranje zaraženih SHP važno je ispitati da li je SHP zaraženo sa bakterijama ili gljivicama, te tako odabirati biocid, čime se utiče ne samo na ekonomski, već i ekološki.

LITERATURA

1. Interna dokumentacija koja je dobivena od proizvođača biocida
2. Th. Mang and W. Dresel, *Lubricant and Lubrication*, Weinheim, 2007., 425-436
3. Easicult Combi, uputstvo za rukovanje sa hranjivim podlogama