

MARICA-MAJA DUGIĆ<sup>1</sup>, BRANKA DUGIĆ – KOJIĆ<sup>1</sup>,  
TATJANA BOTIĆ<sup>2</sup>, PERO DUGIĆ<sup>1</sup>

Originalni naučni rad  
UDC:504.75.055:621.892.017

## Biocidi u sredstvima za obradu metala

*Sredstva za hlađenje i podmazivanje (SHP) koriste se kod raznovrsnih operacija obrade metala u mnogobrojnim velikim fabrikama, ali i u malim radionicama. Formulirana su tako da pored ispunjavanja svoje osnovne funkcije budu bezbedna za okolinu i ljude koji su tokom rada izloženi njihovom uticaju. Jedan od najčešćih problema za vreme korišćenja SHP je njegova mikrobna degradacija, jer su ona podložna onečišćenju bakterijama i gljivicama, pošto sadrže sve hranjive sastojke koji su potrebni za razvoj i rast mikroorganizama.*

*Zato su kontrola i praćenje porasta mikroorganizama bitni faktori kod održavanja SHP za vreme korišćenja, pa čak i tokom mirovanja, sve dok se ne završi životni vek sredstva.*

*Dodatak biocida može značajno doprinosti održavanju kvaliteta SHP, štiteći ga od porasta potencijalno štetnih mikroorganizama koji bi mogli uzrokovati zdravstvene probleme radnika, ali i uticati na kvalitet obrade i vreme radne funkcije sredstva.*

*U radu su navedeni rezultati analize emulzija koje su nakon mikrobne degradacije, u uslovima eksploatacije izložene izrazito visokim i niskim temperaturama, tretirane sa biocidima različitog hemijskog sastava.*

**Ključne riječi:** sredstva za hlađenje i podmazivanje, mikrobna degradacija, biocide.

### 1. UVOD

Operacije za obradu metala se u današnje vreme sve više razvijaju i postaju sve složenije i zahtevnije. Obraduju se novi materijali različitih sastava, što je dovelo do novih konstrukcija mašina, sa različitim alatima za obradu. Fluidi koji se koriste za obradu metala zato moraju imati brojne funkcionalne osobine. Formulirani kao sredstva za hlađenje i podmazivanje, (u daljem tekstu SHP), moraju obezbediti i otpornost na koroziju, imati dobru elektrohemijsku otpornost, produženu otpornost na mikrobnu degradaciju, biti što manje štetni za okolinu i ljude koji sa njima dolaze u kontakt tokom upotrebe, ali i nakon završenog veka upotrebe. 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 uspešno kontrolisana.

Fluidi za obradu metala dele se na čista ulja i vodorastvorna sredstva. Čista ulja za obradu, iako nisu u potpunosti otporna na probleme izazvane kontaminacijom, pokazuju veću otpornost ka mikrobnj degradaciji.

Fluidi koji se rastvaraju u vodi mogu davati sa vodom mlečne emulzije, polusintetske i sintetske vodene rastvore i jako su podložni mikrobiološkoj kontaminaciji. Voda, koja se upotrebljava za pripre

mu emulzije ili rastvora može biti veoma ozbiljan izvor mikrobiološke kontaminacije, a sam sastav koncentrata već sadrži sve elemente koji su dobra hrana bakterijama.

U proizvodnim pogonima tokom vremena korišćenja emulzije dolazi do pogoršanja kvaliteta izazvanog različitim uzrocima. Nije samo iscrpljivanje, radi obavljanja funkcije obrade metala, uzrok pogoršanja kvaliteta. Industrijska higijena je veoma bitan faktor za produženje vremena korišćenja emulzije. Ona uključuje niz postupaka sa emulzijom, od pravovremenog uzimanja uzoraka za laboratorijsku analizu, osvežavanja, prozračivanja, upotrebe adekvatno pripremljene vode, higijene radnika i radnog prostora.

Da bi se obezbedile optimalne i dugotrajne performanse bilo kojeg fluida za obradu metala, zaštita od mikroorganizama, kao i usporavanje njihovog razvoja i rasta bi trebala biti integralni deo procesa obrade metala. Zato u sastav formulacija koncentrata SHP ulazi i posebna grupa dodataka- biocidi.

Danas se posebno kod ove grupe proizvoda, radi direktnog kontakta radnika, pažljivo proučavaju karakteristike sredstava za obradu metala koje mogu imati negativne uticaje na radnu sredinu. Sve komponente koje ulaze u sastav, a posebno biocidi, svrstane su u grupu hemikalija koje mogu imati uticaj na životnu sredinu, odnosno na zdravlje ljudi. Osobe koje rade u ovoj oblasti dolaze u doticaj sa njima preko kože, odeće, ili putem inhalacije. Zbrinjavanje emulzija korišćenih SHP, nakon isteka njihovog radnog veka, zavisi od sastava, odnosno koncentracije pojedinih štetnih hemijskih jedinjenja u njima. U ovom radu prikazana je problematika izbora i doziranja biocida u vodorastvornim sredstvima za obradu metala, koja sa vodom

Adrese autora: <sup>1</sup>Rafinerija ulja Modriča, Vojvode Stepe Stepanovića 49, Modriča, <sup>2</sup>Tehnološki fakultet Banja Luka, R. Srpska

Primjeno za publikovanje: 25. 07. 2013.

Prihvaćeno za publikovanje: 05. 10. 2013.

grade mlečne emulzije i koje se primenjuju za operacije brušenja.

## 2. TEORETSKI DEO

U vodorastvornim sredstvima za obradu metala, mogu se naći dva tipa mikroorganizama, nezavisno jedan od drugoga, koji ih kontaminiraju, a to su bakterije i gljivice.

Tipovi prisutnih organizama i njihova sposobnost da koegzistiraju u istom fluidu zavisi od sastava fluida i uslova okoline. Glavni sastojci SHP mogu biti: mineralna i biljna ulja, amini i amidi, sintetski i prirodni estri, polimeri (npr. poliglikoli), dodaci za podnošenje visokih pritisaka (u nekim slučajevima i hlorparafin), emulgatori i voda. Upravo emulzije i vodeni rastvori pružaju sve bitne hranjive elemente koji su neophodni za rast mikroorganizama, kao što su: C, N, P, S i drugi elementi u tragovima. Male količine neorganskih soli prisutne u vodi za pripremu emulzije, takođe su važne za rast mikroorganizama.

Primarni faktori koji utiču na mikrobni rast su, pored prisutnih nutrienata i vode, temperatura i pH vrednost emulzije ili rastvora.

Optimalni temperaturni opseg u kome se bakterije razvijaju je oko 35 do 40 °C, što je radno područje temperatura u većini centralnih sistema sa emulzijom.

Što se tiče pH vrednosti, idealni opseg za rast bakterija je neutralna ili blago kisela sredina (pH od 6,5 do 7,5), optimalna pH vrednost za razvoj i rast gljivica je od 4,5 do 5,0. Iako poneke vrste bakterija i gljivica mogu preživeti u fluidima čiji je pH izvan ovih granica, sa povećanjem pH vrednosti na 8,5 i iznad, raznolikost njihovih vrsta se smanjuje.

Opstanak mikroorganizama i njihov rast u SHP može se kontrolisati ili čak i sprečiti delovanjem na sve navedene faktore. Kvalitet vode i pH vrednost su dva faktora koja se najlakše mogu menjati. Dostupnost hranjivih elemenata može se regulisati pažljivim izborom sirovina koje su otpornije na mikrobnu degradaciju. Komponente kao što su borati, određeni amini i biocidi, mogu usporiti rast mikroba. Temperatura fluida teže se može kontrolisati, ali dostupnost kiseonika aeracijom ili cirkulacijom može makar izmeniti mikrobnu populaciju (prelazom anaerobnih bakterija u aerobne) [1].

### 2.1. Bakterije

Bakterije su jednoćelijski organizmi kome nedostaju unutrašnje ćelijske organele koje se mogu naći kod viših oblika života, a klasifikuju se kao gram – pozitivne i gram – negativne, zavisno od njihove strukture ćelijskog zida, te kao aerobni ili anaerobni tipovi, zavisno od njihove potrebe za kiseonikom.

Anaerobne bakterije često se nalaze u SHP i one se ne mogu razvijati u prisustvu kiseonika, ali one mogu tolerisati veoma kratko izlaganje kiseoniku pre umiranja.

Za vreme korišćenja SHP u proizvodnim pogonima, kod pojedinih vrsta obrade, može doći do dotoka u rezervoar sa emulzijom tzv. stranog ulja, najčešće hidrauličnog ulja, reduktorskog ili ulja za klizne staze. U mnogim fabrikama se sa tzv. Skimerima sakupljaju naslage stranog ulja, ali ponegde to nije praksa i dolazi do nakupljanja sloja stranog ulja na površini rezervoara sa emulzijom. Rezerve emulgatora mogu emulgovati određenu količinu ulja, ali veći deo ostaje na površini rezervoara sa emulzijom, bilo da se radi o pojedinačnom sistemu, koji opskrbljuje samo jednu mašinu sa emulzijom, ili centralnom sistemu, gde su rezervoari za emulziju zapremine i do 40 m<sup>3</sup>. Ako za vreme mirovanja mlečne emulzije nema dotoka kiseonika radi sloja ulja na površini, pogotovo ako se za vreme rada emulzija ne provetrava i nije adekvatno hlađena, nastaju idealni uslovi za razvoj i rast anaerobnih bakterija. Jedinjenja nastala metabolizmom anaerobnih bakterija uzrokuju neprijatan miris i mogu sadržavati organske kiseline i otrovne i eksplozivne gasove, kao što je H<sub>2</sub>S. To dovodi do degradacije kvaliteta, odnosno funkcionalnih performansi emulzije [2].

Aerobne bakterije za svoj rast i razvoj trebaju kiseonik. One se mogu naći u svim tipovima fluida, pogotovo u vodorastvornim, jer se voda može smatrati značajnim izvorom kontaminacije. Aerobne bakterije se nalaze u rekama, jezerima, tlu, a drugi izvor kontaminacije uključuje vazduh, sirovine, životinje i pogotovo ljude. Kada su ove bakterije prisutne u SHP, one se najčešće prenose preko sistema za SHP i brzo se razmnožavaju, pogotovo kada imaju povoljne uslove. Radnici koji rukama dolaze u kontakt sa SHP najčešće su uzrok prenošenja bakterija i time može doći do zagađenja emulzije i celokupnog sistema [1].

### 2.2. Gljivice

Gljivice se mogu pojaviti u emulzijama ili kao kvasci ili kao plesni. Kvasci su kao i bakterije jednoćelijski organizmi i najčešće su okruglog oblika. Plesni se sastoje više od jedne ćelije i stvaraju kompleksne oblike sa strukturom punom spora koje im daju praškast izgled.

Gljivice se često mogu naći u SHP, ali su obično prisutne u manjim koncentracijama i manje su rasprostranjene od bakterija. Gljivice se razvijaju na čvrstim površinama emulzionog sistema, kao što su cevi, gornja površina unutrašnjosti rezervoara, filteri i površine na koje pršće emulzija [1].

### 2.3. Biofilm

Veliki deo mikrobne populacije u centralnim sistemima sredstava za hlađenje i podmazivanje može postojati u obliku biofilma. Biofilm se često sastoji od različitih populacija mikroorganizama i ima kompleksnu strukturu, te se radi toga lepi na

površine sistema, a unutar njega mogu ostati za-robljena različita hemijska jedinjenja koja su sastavni delovi SHP, ali i ostale žive ćelije mikroorganizama. Biofilmovi mogu imati različitu debljinu, ali su najčešće u opsegu od nekoliko milimetara do nekoliko centimetara.

Na slici 1 prikazana je jedna količina sastruganog biofilma sa površine cevi za odvođenje SHP od mašine za obradu, do spremnika centralnog sistema za mlečnu emulziju.

Mikroorganizmi koji rastu u samom biofilmu su zaštićeni od uslova koji vladaju u fluidu – emulziji i zato na njihov rast i razvoj ne mogu uticati hemijski i mikrobiološki agensi koji su sastavni deo formulacije. Takođe, usled navedenih razloga, naknadno tretiranje emulzije biocidima ima ograničeno delovanje na mikroorganizme u biofilmu.

Postojanje biofilмова u centralnim sistemima za SHP može objasniti zašto tretmani biocidima za-gađenih emulzija koji su efikasni u laboratorijskim ispitivanjima, ponekad zakažu u stvarnim eksploatacionim situacijama [1].



Slika 1 - Fotografija nakupine biofilma koji je sastrugan sa povratne cevi za transport emulzije kod sistema 1.

### 3. EKSPERIMENTALNI DEO

U poslednje vreme došlo je do velikih promena u tehnologiji rada fabrika kojima je osnovna delatnost obrada metala. Usled nedostatka čvrstih višegodišnjih ugovora sa velikim serijama, uglavnom se radi diskontinuirano, sa čestim prelaskom na obradu različitih materijala i uz česte višednevne periode stajanja. Ugovaraju se poslovi gdje su dimenzije, vrste i kvalitet obrađivanih materijala različiti, a serije ovih proizvoda veoma male. Štednja na sredstvima za hlađenje i podmazivanje postala je redovna pojava. Iako sredstva za obradu metala čine manje od 3 % od ukupnih troškova proizvodnje, nastoji se što duže zadržati emulziju u sistemu, bez osvežavanja ili zamene. Uzimaju se uzorci emulzija za vreme rada i analiziraju u laboratorijama, traže instrukcije od proizvođača SHP o korekcijama pojedinih karakteristika, poboljšanju industrijske higijene i tzv. nezi SHP. Pošto se negovanjem emulzije smatra i stavljanje rasta mikroorganizama pod kontrolu, bio je pravi izazov proučavati taj deo mikrobiologije.

Predmet ovoga eksperimentalnog rada je istraživanje i izbor odgovarajućeg biocida i optimalne koncentracije za mlečne emulzije koje su korišćene za operacije brušenja, skidanja nadvara kod čeličnih cevi, te kod operacije rezanja čeličnih cevi na određene dimenzije.

Za istraživanje su odabrana dva centralna sistema za obradu metala u dve različite fabrike, u čijim rezervoarima je korišćen identičan koncentrat za pripremu mlečne emulzije na bazi mineralnog ulja.

#### 3.1. Priprema sistema za SHP i pripremanje emulzija

U tabeli 1 prikazane su karakteristike koncentrata SHP od kojih su pripremane emulzije.

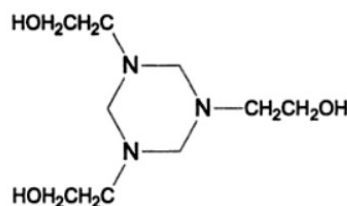
Tabela 1 - Karakteristike koncentrata od kojih su pripremljene emulzije u sistemima

Karakteristika	Metoda ispitivanja	Mjerna jedinica	Vrijednost
Izgled i boja	Vizualno	-	Bistar, žut
Viskoznost na 40 °C	BAS ISO 3104	mm <sup>2</sup> /s	30,98
Gustina na 15 °C	ASTM D 5002	kg/m <sup>3</sup>	883,4
Stabilnost	Interna metoda	-	Stabilno

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 dejstvo mikroorganizama. Komponente kao što su: borati, određeni amini i posebno odabrani biocidi, mogu usporiti razmnožavanje mikroorganizama. U oba centralna sistema odabran je koncentrat SHP upravo na toj osnovi.

Biocid koji je korišćen u formulaciji koncentrata SHP je prema ispitivanjima u laboratoriji proizvođača efikasan u finalnom SHP, pripremljenoj emulziji, u koncentraciji od 0,1 do 0,3 %. Prema osnovnom hemijskom sastavu taj biocid je: 1,3,5-tris(2-hydroxyethyl)-hexahydro-s-triazin [2]. Ovaj biocid sadrži i izvjesnu količinu formaldehida čiji se uticaj na radnike koji rukuju sa SHP sve više ispituje i predmet je mnogih naučnih radova [3].

Prema podacima koje je dostavio proizvođač, koncentracija formaldehida u finalnom proizvodu-emulziji, je veoma niska i ne utiče na zdravlje ljudi. Na slici 2 prikazana je strukturna formula biocida koji je korišćen za formulisanje oba koncentrata SHP.



Slika 2 - Strukturna formula biocida, 1,3,5-tris(2-hidroxyethyl)hexahydro--s-triazina, korišćenog u formulaciji SHP.

U tabeli 2 navedene su minimalne količine biocida koji je sastavni dio formulacije korištenog SHP, koje su potrebne za efikasnu zaštitu od različitih vrsta bakterija, gljivica i kvasaca. Podaci su dobiveni od proizvođača biocida [4].

Tabela 2 - Vrste mikroorganizama na koje deluje korišćeni biocid i potrebna minimalna količina biocida za efikasno delovanje

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

Sledeći važan korak je priprema sistema za emulziju, koja se sastoji od ispiranja i dezinfekcije svih delova (cevovoda, rezervoara za emulziju, mlaznica, alata) sa sredstvima koja sadrže i odgovarajuće biocide. Time se sprečava onečišćenje nove emulzije, kako bakterijama i gljivicama, tako i ostalim nakupinama, te nesmetan početak rada čitavog sistema i funkcionisanje emulzije.

U tabeli 3 navedeni su podaci o centralnim spremnicima za emulzije u obe fabrike. Razlika ima nekoliko i one mogu uticati na ponašanje emulzije tokom obrade, a posebno na njen životni vek. Hemijski sastav sredstva sa kojim je vršena dezinfek-

cija i pranje svih delova sistema sa SHP bio je različit.

U sistemu broj 1 za pranje i dezinfekciju svih vitalnih delova korišćen je biocid koji nije na bazi formaldehida. Aktivne supstance su na bazi: 3-iodo-2-propynyl butylcarbamata, 1,2-benzisothiazole-3 (2H)-one, etoksiliranog alkohola i natrijum hidroksida.

U centralnom sistemu označenom sa brojem 2. korišćeno je sredstvo za koje je proizvođač dao garanciju da u koncentraciji od 1,0 – 3,0 % u radnoj emulziji uspešno uništava mikroorganizme koji su navedeni u tabeli 4. To sredstvo je na bazi formaldehida i jodokarbamata [4].

Tabela 3 - Podaci o centralnim spremnicima za emulzije i načinima pripreme emulzije

Karakteristike spremnika u sistemu	Centralni spremnik sistema broj 1.	Centralni spremnik sistema broj 2.
Zapremina spremnika	20 m <sup>3</sup>	40 m <sup>3</sup>
Procenat mulzije	6%	Ljeti 3%, zimi 5%
Način pripreme emulzije	Posuda za pripremu	Direktno u rezervoaru
Prozračivanje emulzije	Da, mešanje vazduhom	Da, mešanje vazduhom
Način odvajanja špona	Mehaničko, filtracija	Kaskadni sistem, mehaničko, filtracija
Način odvajanja stranog ulja	Skimeri	Skimeri
Priprema vode za emulziju	Da, omekšavanje	Ne
Tvrdoća vode	15 °dH	25 °dH

Tabela 4 - Mikroorganizmi na koje utiče sredstvo za dezinfekciju i pranje sistema broj 2

Bakterije	Gljivice	Kvasci
<i>Klebsiella aerogenes</i>	<i>Acremonium spec</i>	<i>Candida albicans</i>
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	<i>Fusarium spec.</i>	
<i>Legionella pneumophila</i>	<i>Aspergillus niger</i>	
<i>Pseudomonas putida</i>	<i>Geotrichum candidum</i>	
<i>Mycobacterium immunogenum</i>	<i>Fusarium solani</i>	
<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Penicillium mineoluteum</i>	
<i>Proteus vulgaris</i>		

Sredstvo za pranje i dezinfekciju je dodato u emulziju, koja više nije bila za funkciju obrade, u koncentraciji od 3%. Nakon delovanja aktivnih supstanci, tokom cirkulisanja oko 8 sati, emulzija je ispuštena, sistem je opran čistom vodom i tek tada je počela priprema nove emulzije.

Emulzija u sistemu 1. pripremljena je u posudi za pripremu sa omekšanom vodom i prebačena u spremnik zapremine od 20 m<sup>3</sup>. U sistemu 2. Emulzija je pripremljena direktno u rezervoaru sa vodovodnom vodom, čija tvrdoća iznosi 23-25 °dH. Zapremina spremnika za emulziju je 40 m<sup>3</sup>.

Voda za pripremu emulzije je često uzročnik brze degradacije emulzije. Vode za pripremu emulzija mogu biti industrijske ili vodovodne. Industrijske vode mogu sadržavati veće količine mikroorganizama i izazvati mikrobiološko zagađenje emulzija. Pored toga, vode za pripremu emulzije mogu se razlikovati i po tvrdoći. Pojedini sastojci vode deluju na funkciju emulgatora i utiču na stabilnost emulzije, poput katjona magnezijuma i kalcijuma, te anjona sulfata i hlorida. Njihovo prisustvo uzrokuje pojavu sapuna na emulziji, ili smanjenu sposobnost emulgovanja. Dugim radom emulzije i isparavanjem vode dolazi do povećavanja koncentracije soli, koja može uticati na: stabilnost, koroziju i razvoj mikroorganizama [5].

Koncentracija emulzije mora biti prilagođena vrsti materijala koji se obrađuje i vrsti obrade.

U sistemu 1. početna koncentracija emulzije bila je 6 %, što je kontrolisano ručnim refraktometrom direktno u pogonu. Ta koncentracija je trebala obezbediti u svim vremenskim uslovima dobru obradu cevi i zaštitu od korozije za vreme skladištenja. U sistemu 2. koncentracija sveže pripremljene emulzije bila je 5 %.

### 3.2. Analiza uzoraka emulzije iz eksploatacije nakon tri meseca korištenja

U određenom vremenskom periodu korišćenja emulzije potrebno je održavati dobru industrijsku higijenu i pravovremeno uzimati uzorke za analizu u odgovarajućim laboratorijama.

Analiza radne emulzije uključuje in iz karakteristika koje se mogu izvoditi u pogonskim uslovima, kao što je merenje pH, analiza koncentracije emulzije merenjem ručnim refraktometrom, kontrola mirisa, provera izgleda emulzije. Većina fabrika nema tu praksu, što je uočeno kod sistema broj 1. Fabrika čiji je sistem označen brojem 2. uvela je pogonsku kontrolu emulzije.

Nakon formiranja emulzija u oba sistema, prvi puta nakon tri meseca rada, stručna lica za praćenje primene proizvoda u eksploatacionim uslovima uzela su uzorke radnih emulzija za analizu. Rezultati analize iz oba sistema prikazani su u tabeli 6. 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 navedenih analiza.

Analiza pH vrednosti obe emulzije pokazala je da nije došlo do promena ove karakteristike. Obe emulzije imale su karakterističan miris i mlečno belu boju. Na površini emulzija iz rezervoara sa emulzijama pre uzorkovanja nije uočeno strano ulje.

Iako nije primećeno kvarenje emulzija, promena boje niti pad pH vrednosti, urađen je test mikrobiološke zagađenosti kojim se može konstatovati količina bakterija i gljivica. Ta analiza je urađena pomoću "Dip slide" hranjivih podloga.

"Dip slide" hranjive podloge koriste se za merenje količine anaerobnih bakterija u vodenim rastvorima, u ovom slučaju u emulzijama za obradu metala. Sastoje se od plastične pločice na čijim površinama su postavljene hranjive podloge. Na jednoj strani se nalazi hranjiva podloga za detekciju i određivanje ukupnog broja bakterija, a na drugoj strani hranjiva podloga za određivanje ukupnog broja gljivica. Te pločice su smeštene u plastičnu sterilnu cevčicu koja ujedno drži i vlažnost hranjivih podloga do upotrebe. U tabeli 5 prikazan je sastav korišćenih "Dip slide" hranjivih podloga.

Tabela 5 - Sastav Dip-slide hranjivih podloga korišćenih za analizu bakterija i gljivica u emulzijama

Agar za određivanje ukupnog broja bakterija	Rose-bengal agar za određivanje ukupnog broja gljivica
Trypton	Pepton
Sojapepton	Dextrose
Dinatriumsuccinat	Kaliumhydrogenphosphat
Voda	Magnesiumsulfat
	Rose Bengal
	Natriumhydroxid
	Gentamycinsulfat
	Chloramphenicol
	Agar-Agar
	Voda

Upotreba "Dip slide" hranjivih podloga je vrlo jednostavna. Nakon uranjanja pločice sa hranjivim podlogama u ispitivanu emulziju i ponovnog zatvaranja u plastičnoj cevčici, 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 određuju broj bakterija ili gljivica [6].

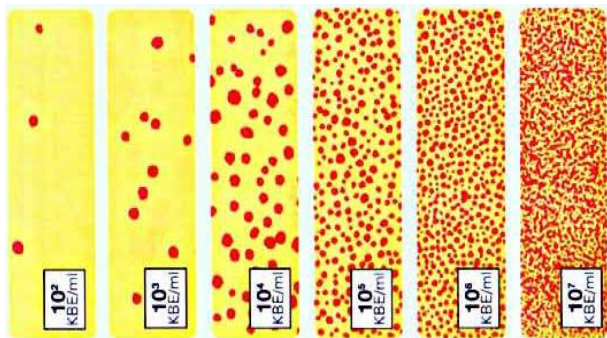
Na slikama 3 i 4 prikazane su fotografije izgleda hranjivih podloga nakon izvršenih testiranja emulzija iz centralnih sistema. Na jednoj strani (slika 3) prikazane su pločice za određivanje bakterija, a na slici 4. za određivanje gljivica, u ovom slu-

čaju plesni. Pošto nije bilo bakterija i gljivica u obe emulzije, prikazana je po jedna fotografija.

Upotreba "Dip slide" hranjivih podloga za analizu mikrobiološke zagađenosti uzoraka emulzije iz eksploatacije ima niz nedostataka, kao što su:

- dugo vreme čekanja na rezultate testa i na eventualno potrebne korektivne mere
- dugo vreme reakcije zagađene emulzije
- subjektivno ocenjivanje rezultata testa
- spremanje podataka je otežano jer se bilježe subjektivni rezultati testa
- potrebno je adekvatno čuvanje i uništavanje zagađenih hranjivih podloga

Danas su razvijene i nove metode za određivanje mikrobne zagađenosti. Jedna od novih metoda je korišćenje aparata pod nazivom "bioluminometar". Metoda se sastoji od merenja adenozin trifosfata (ATP), koji se nalazi u ćelijama bakterija, pomoću reakcije sa enzimom luciferin-luciferaze. Reakcijom se emituje svetlost, koja se meri luminometrom. Ovo je pouzdana metoda koja u kratkom vremenu daje rezultate, ali iziskuje i povećanje troškova analiza [7].

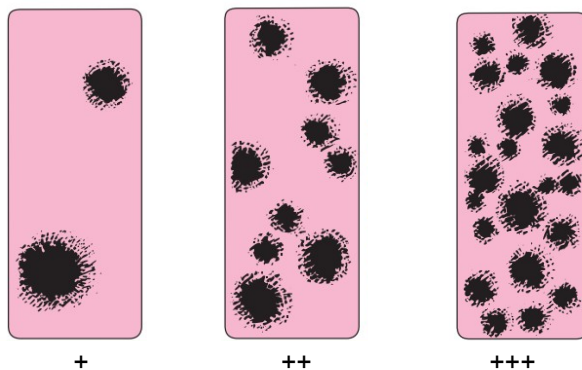


Top of Form

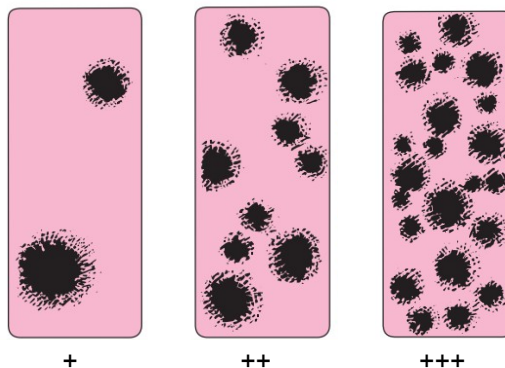
Slika 3 - Etalon za određivanje ukupnog broja bakterija u emulziji i fotografija nove pločice i pločice koja je tretirana sa emulzijom koja je korišćena tri meseca.

Jedinice formiranja kolonija (Colony Forming Units), obično skraćeno kao CFU, odnose se na pojedine kolonije bakterija, kvasca ili plesni i koristi se kao mera broja mikroorganizama prisutnih u, ili na površini uzorka. Mogu se izraziti kao CFU po jedinici težine, po jedinici površine, odnosno CFU po jedinici zapremine, ovisno o vrsti ispitnog

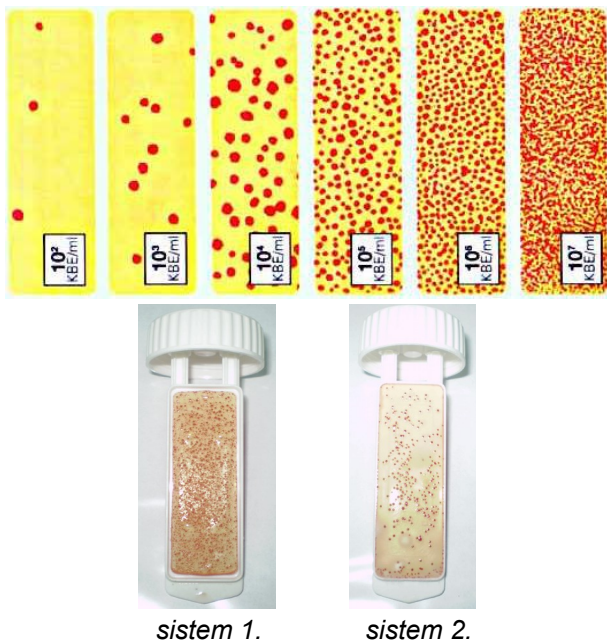
uzorka. U Nemačkoj se koristi skraćenica KBE (Koloniebildende Einheit) [6].



Slika 4 - Etalon Roze – bengalskog agra za određivanje plesni u emulziji i fotografija nove pločice sa hranjivom podlogom i pločice koja je tretirana sa emulzijom koja je korišćena tri meseca.



Slika 5 - Etalon Roze – bengalskog agra za određivanje plesni u emulziji i fotografija pločica sa hranjivom podlogom koje su tretirane sa emulzijama koje su korišćene šest meseci.



Slika 6 - Etalon za određivanje ukupnog broja bakterija u emulziji i fotografija pločica koje su tretirane sa emulzijama koje su korišćene šest meseci.

Tabela 6 - Rezultati analize uzoraka emulzija iz sistema 1. i 2. uzimanih u proletrnjem (tri meseca) i letnjem periodu (šest meseci korišćenja)

Karakteristika	Metoda	Emulzija 1		Emulzija 2	
		Proletnji	Letnji	Proletnji	Letnji
		Umerene temperature	Tropske temperature	Umerene temperature	Tropske temperature
Spoljni izgled	Vizuelno	Mlečno bela	Siva	Mlečno bela	Mlečno bela
Penjenje	Mehanički	Zadovoljava	Ne može se uraditi	Zadovoljava	Zadovoljava
Stabilnost	ASTM D 1479	Stabilna	Raslojeno	Stabilna	Stabilna
Korozija	DIN 51360/2	0	5	0	1
pH	ASTM D 664	8,5	5,0	8,5	8,0
Miris	Subjektivno	Karakt.	Neprijatan	Karakterist.	Karakterističan
Koncentracija stranog ulja, %	DIN 51368	0	5	0	0,5
Prisustvo bakterija/mL	Dip-slides easicult podloge	10 <sup>2</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>4</sup>
Koncentracija refraktometrom	Refraktometrom	5,0	2,0	4,0	3,0
Dinamika rada	Smene	2-3	3	2	2

Druga ekipa je uzela uzorke i iz fabrike broj 2., iako nije bilo uočenih problema u obradi. Međutim, s obzirom na povoljne uslove za razvoj mikroorganizama (optimalna temperatura i povećan obima obrade), izvršena je analiza i ovog uzorka.

Prvo su urađene analize pH vrednosti, mikrobiološka analiza i korozija.

Mikrobiološka analiza gljivica prikazana je na slici 5., gde je na hranjivim podlogama koje su tretirane sa emulzijom iz sistema 1. uočena i određena količina plesni, koja se prema etalonu može

### 3.2. Analiza uzoraka emulzije iz eksploatacije nakon šest meseci korišćenja

Nakon šest meseci korišćenja uzeti su uzorci emulzija iz sistema 1 i 2 i analizirani u laboratoriji. Rezultati analize su prikazani u tabeli 6.

Rezultati analize uzorka iz sistema broj 1. pokazali su da je došlo do pogoršanja svih karakteristika, što je uočeno već kod uzimanja uzorka. Emulzija je korišćena za obradu cevi u tri smene, za vreme tropskih temperatura i nije na vreme osvežavana. Koncentracija emulzije je opadala, u tom periodu je došlo do kvara na kliznoj stazi i došlo je do dotoka ulja za klizne staze sa pojedinih mašina u centralni spremnik sa emulzijom.

Pošto se rad odvijao u tri smene, emulzija nije dovoljno hladena, došlo je do mikrobiološkog zagađenja i emulzija je ubrzo neugodno mirisala, dobila sivu boju i došlo je do raslojavanja, odnosno pojavio se sloj tzv. stranog ulja na površini centralnog spremnika. To je bio alarm za poziv da se uzme uzorak emulzije i pošalje na analizu u laboratoriju.

oceniti kao srednje zagađenje, označeno sa “++”. Emulzija iz sistema broj 2. se može označiti sa “+”, kao vrlo malo zagađena sa plesni.

Na hranjivoj podlozi za određivanje bakterija u emulziji 1. utvrđeno je prisustvo 10<sup>6</sup> kolonija bakterija po mL, što je prikazano na slici 6.

U emulziji broj 2. je utvrđeno je između 10<sup>3</sup> i 10<sup>4</sup> kolonija bakterija po mL, što nije uzrokovalo probleme kod obrade.

Značajan pad pH vrednosti u emulziji broj 1. je samo potvrdio prisustvo velike količine bakterija. Analiza koncentracije bila je niska, emulzija nije dovoljno osvežavana, što je smanjilo rezerve biocida i dovelo do potpune degradacije.

Analiza prisustva koncentracije stranog ulja potvrdila je da je mnogo faktora uzrokovalo degradaciju emulzije.

### 3.3. Popravka emulzije broj 1. u laboratorijskim uslovima

Zagađena emulzija iz sistema 1. u laboratoriju tretirana je sa nekoliko biocida.

U prvi uzorak (slika 6., pločica broj 1.) dodat je biocid na bazi fenola i urađena je mikrobiološka analiza "Dip slide". Ovaj biocid je dao najbolji rezultat, ali je na listi nepoželjnih biocida, radi negativnog uticaja na zdravlje ljudi [8].

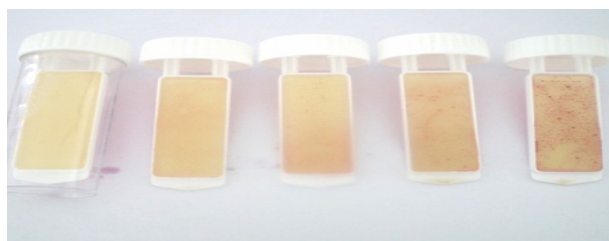
U drugi uzorak (pločica broj 2.) dodato je 0,4 % biocida na bazi formaldehida i derivata triazina. Rezultati analize su prihvatljivi i može se preporučiti korekcija emulzije iz sistema broj 1.

U treći uzorak (broj 3.) dodato je 0,2 % istog biocida, na bazi formaldehida i derivata triazina, a rezultati analize na hranjivoj podlozi su pokazali da je razvijeno više kolonija bakterija nego kod tretiranja sa višom koncentracijom (0,4 %), uzorak broj 2.

U četvrti uzorak (pločica broj 4.) dodato je 0,3 % biocida koji nije na bazi formaldehida, a aktivne komponente su bile na bazi butyl-benzisothiazolinona. Ovaj biocid je bio najmanje efikasan i rezultati analize su bili najlošiji.

### 3.4. Popravka emulzije broj 1. u fabrici

Popravka emulzije u sistemu 1. izvršena je u nekoliko koraka. Prvo je dodat biocid koji je korišćen u drugom uzorku kod laboratorijskog tretiranja, u koncentraciji od 0,4 %, u isto vreme je koncentracija emulzije poboljšana do 5 %, pokupljeno je strano ulje i otklonjen kvar koji je uzrokovao dotok stranog ulja. Ali ta emulzija ipak nije mogla dugo ostati u sistemu jer se nastavila kvariti. Donesena je odluka da se sistem ispere sa biocidom kao i na početku. Tada je uočen niz grešaka koje su dovele do brže degradacije emulzije, uprkos niskoj koncentraciji i letnjim temperaturama.



novo 1. 2. 3. 4

### Slika 7 - Fotografija pločica sa hranjivim podlogama nakon tretiranja zaražene emulzije sa biocidima.

Kod detaljnijeg čišćenja sistema mehanički su skidane nakupine biofilma, koji je bio uzročnik brže mikrobiološke zagađenosti. Nakupine biofilma koje su sastrugane iz sistema 1. su prikazane na fotografiji, slika 1 (prikazana u teoretskom delu).

Analizom vode iz posebnog spremnika iz koga se uzima voda za pripremu emulzije utvrđeno je prisustvo algi, koje su hrana bakterijama [9].

## 4. ZAKLJUČAK

I pored raspoloživosti velikog broja biocida koji se mogu dodavati u formulaciji koncentrata i preventivno delovati na emulzije, ili naknadnim tretiranjem, tj. dodavanjem u već zagađenu emulziju, borba sa mikrobiološkom zagađenošću SHP je složen zadatak. To iziskuje stalni nadzor radnih emulzija, uzimanje uzoraka za analizu, opremljenost laboratorije i obučena osoblja. Ali bez saradnje radnika koji rukuju emulzijom i dobre industrijske higijene, taj posao je težak. Pravi primjer je praktični slučaj sa emulzijom iz sistema broj 1. Poređene su dvije fabrike koje imaju istu vrstu obrade, koriste SHP proizveden po istoj formulaciji, ali različiti sistemi i postupanja sa SHP su doveli do velikih razlika u vremenu korištenja i kvalitetu radne emulzije.

Iako fabrika broj 1. ima pripremu vode, nije se pravovremeno otkrilo da je ta voda za pripremu emulzije dugo stajala u posebnoj posudi u kojoj je došlo do nakupine algi i razvoja bakterija.

Za vrijeme dezinfekcije i pranja sistema nisu uočene nakupine biofilma, što je dovelo do ponovne brže mikrobiološke zagađenosti iako je dodat biocid. Povećanjem temperature emulzije omogućen je brži razvoj bakterija, a rad u tri smjene je doveo do bržeg pada koncentracije emulzije, koja nije pravovremeno povećavana, pa samim time su i smanjene količine biocida koji je u sastavu formulacije.

Tretiranje sa različitim biocidima zagađenih emulzija u laboratoriji pokazuje da se i u ovom koraku mora provesti obimno ispitivanje i odabrati biocid koji daje najbolje rezultate za dati sastav i stepen zagađenosti emulzije. Biocidi na bazi fenola su zabranjeni radi mogućeg nepovoljnog uticaja na zdravlje ljudi, iako su dugo godina uspješno korišćeni kao preventiva zajedno sa još nekim komponentama, ili u sredstvima za dezinfekciju sistema. Koncentracija formaldehida u sastavu pojedinih biocida je ograničena i teži se ka potpunom isključenju, tako da i proizvođači biocida kombinuju razne komponente koje u praksi nisu dovoljno efikasne.



Ovo je jedan od primera iz prakse izbora odgovarajućeg biocida za vodorastvorna sredstva za obradu metala, posebno kod mlečnih emulzija sa većim sadržajem mineralnog ulja, koje su se u pogonskim uslovima obrade metala pokazale kao „najranjivije“ kada ih napadaju mikroorganizmi.

Biocid treba imati sledeće karakteristike: širok spektar i brzinu delovanja protiv više tipova mikroorganizama, dugo kontinuirano delovanje uprkos reakcijama sa drugim komponentama ili kontaminantima, bez neprijatnog mirisa, ne sme izazivati iritaciju kože i disajnih organa, i uopšteno, što nižu toksičnost na ljude, vodu i vazduh, tj. životnu sredinu.

#### LITERATURA

- [1] Rudnick, L., (2006) „Biocides as Lubricant Additives“, „Lubricant Additives, Chemistry and Applications“, Part 1., 371-386
- [2] Metalworking fluid magazine, 02.2001., J. Eppert, „Causes and effect of tramp oil“

- [3] Th. Mang and W. Dresel, (2007) „Metalworking Fluid Microbiology“, „Lubricant and Lubrication“, Weinheim, 425-436
- [4] Interna dokumentacija koja je dobivena od proizvođača biocida
- [5] Sebastian, R., Manufacturing Insider Blog Network, Archive, Houghton International, „Quality Water Means Quality Parts“
- [6] Uputstvo za rukovanje sa hranjivim podlogama, Easicult Combi, dobiveno od proizvođača
- [7] Koch, T., „Metalworking Fluids Microbiology: New Developments for Monitoring and Surveillance“, 18<sup>th</sup> International Colloquium Tribology 2012, Stuttgart/Ostfildren, Germany
- [8] Kühni, M., „Hazard Evaluation at Coolant Working Places - Aspects of Technical Application“, 16<sup>th</sup> International Colloquium Tribology 2008, Stuttgart/Ostfildren, Germany
- [9] Warfologeow: „Microbial Contamination of Water Mixed Coolants – Hazard Evaluation According to the Bio-Material Regulation“, I. 16<sup>th</sup> International Colloquium Tribology 2008, Stuttgart/Ostfildren, Germany

## ABSTRACT

### BIOCIDES IN METALWORKING FLUIDS

*Metalworking fluids and coolants are used in various metalworking operations in many large factories, but also in small workshops. They are formulated not only to fulfill its basic functions, but also to be safe for environment and people that are exposed to its effect during work. One of the most common complications during use of MWF is its microbial degradation, because they are subject to impureness with bacteria and fungi, since they contain all nutrients needed for development and growth of microorganisms.*

*That's why control and monitoring of microorganism's growth are key factors in maintenance of MWF during use, and even during resting time, until its lifetime ends.*

*The addition of biocides contributes significantly to maintaining the quality of MWF, by protecting it from growth of potentially harmful microorganisms which could induce health problems with workers, but also affect the quality of processing and lifetime of MWF.*

*In this paper one can find results of analyses of emulsions that are treated with biocides of different chemical composition after microbial degradation, in very high and very low exploitation temperatures.*

**Keywords:** metalworking fluids and coolants, microbial degradation, biocides.

*Scientific paper*

*Received for Publication: 25. 07. 2013.*

*Accepted for Publication: 05. 10. 2013.*