Bioschmierstoff-Tagung 2023

21. Juni 2023

Biostatic: Entwicklung und Einsatz von Biostatika aus nachwachsenden Rohstoffen zur Stabilisierung wasserbasierter Fluide wie den Kühlschmierstoffen

Charis Wiesbaum, Robar Arafat, Marit Kolb, Hubertus Wichmann

Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie
Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik

Technische Universität Braunschweig

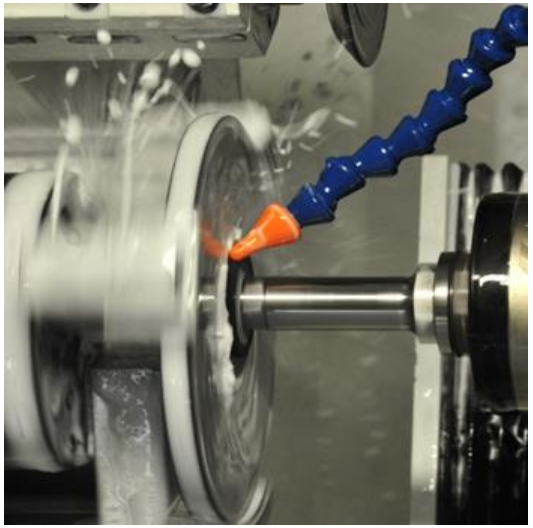
Übergeordnetes F&E-Ziel

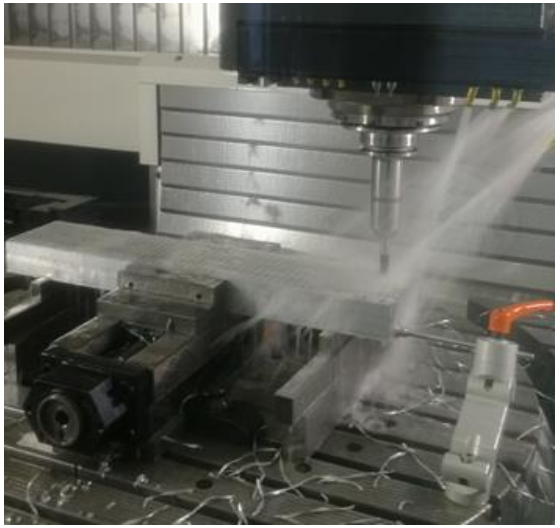
- Bereitstellung einer Produktfamilie von Kühlschmierstoffen (KSS) für verschiedene Anwendungen mit folgenden Eigenschaften:
  - Mineralöl-frei
  - Biozid-frei
  - basierend auf Wasser und nachwachsenden Rohstoffen
  - umwelt- und humanverträglich
  - biologisch abbaubar, wasserlöslich
  - gleichwertig in der technischen Performance

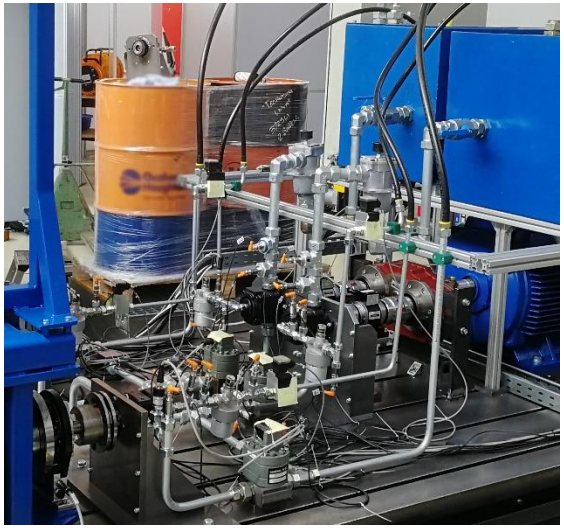
- Basisfluid / Ansatz:
  - Wasser (Trägerflüssigkeit, Kühlwirkung, > 35% nicht entflammbar)
  - Glycerin (Schmierwirkung, verdickend, lösungsvermittelnd, > 30% biostatisch wirksam)
  - CM-Chitosan (verdickend, pH-regulierend, Korrosionsschutz)

Aktueller Stand der F&E-Arbeiten

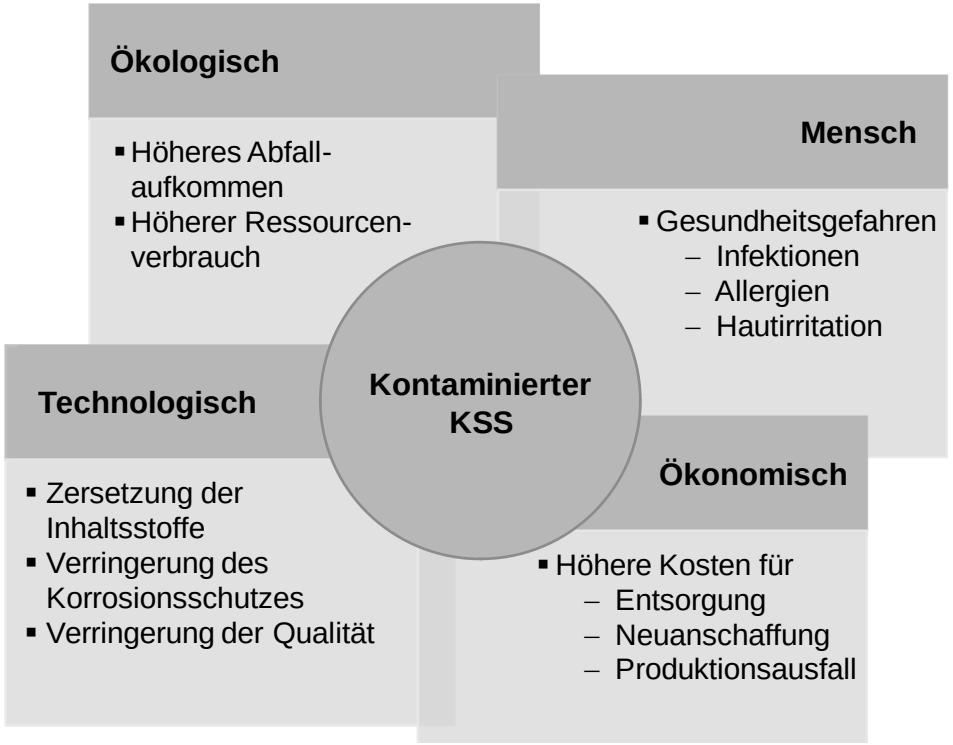
- *Stahlbearbeitung:*
  Schleifen einer 100Cr6-Legierung ➡ F&E abgeschlossen.
- *Aluminiumbearbeitung:*
  Polieren, tiefbohren, anfasen, gewindeformen bei Al-Legierungen verschiedener Härte ➡ F&E abgeschlossen.
- *Hydraulik-Anwendung:*
  ➡ Tests im Versuchsfeld mit offenem und geschlossenem Kreislauf erfolgreich abgeschlossen (1200 Betriebsstunden)







Einordnung des Biostatic-Projekts



Auswirkungen des mikrobiellen Befalls von Kühlschmierstoffen

Biozidverordnung EU 528/2012 mit ihren begleitenden rechtlichen Regelungen

- *Eigener bisheriger F&E-Ansatz:*
  Verwendung von Glycerin als Biostatikum.
- *Perspektivisch:*
  Deutlich erweiterte Auswahl an Biostatika aus nachwachsenden Rohstoffen. Erforschung und Nutzung individueller Multifunktionalitäten der Biostatika in tribologischen Systemen; neue NaWaRo-Additive.

Vorgehensweise im Biostatic-Projekt

- Recherche zur **Identifizierung und Bewertung** potentieller antimikrobiell wirksamer Substanzen aus Pflanzen sowie pflanzlichen Rückständen
- **Beschaffung und Untersuchung** der biologischen Wirksamkeit der Stoffe
  Antimikrobieller Vortest ➡ BSB-Test ➡ PCR-Test
- **Formulierungsversuche** für Kühlschmierstoffe (KSS) und Feststellung der mikrobiellen Hemmwirkung
- Bestimmung **physikalisch-chemischer und tribologischer Eigenschaften** der neuartigen KSS-Formulierungen
- Entwicklung von Verfahren zur **Additivanalytik** incl. der Biostatika und zur Verfolgung chemischer Veränderungen in den Fluiden
- **Praxistests** mit neuartigen KSS-Formulierungen

Projektpartner:

Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie, TU BS
Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik, TU BS
Mikrobiologie und Hygienekonzepte – Dr. Klages, Braunschweig
DAW AEROCIT Schmierungstechnik GmbH, Werdau

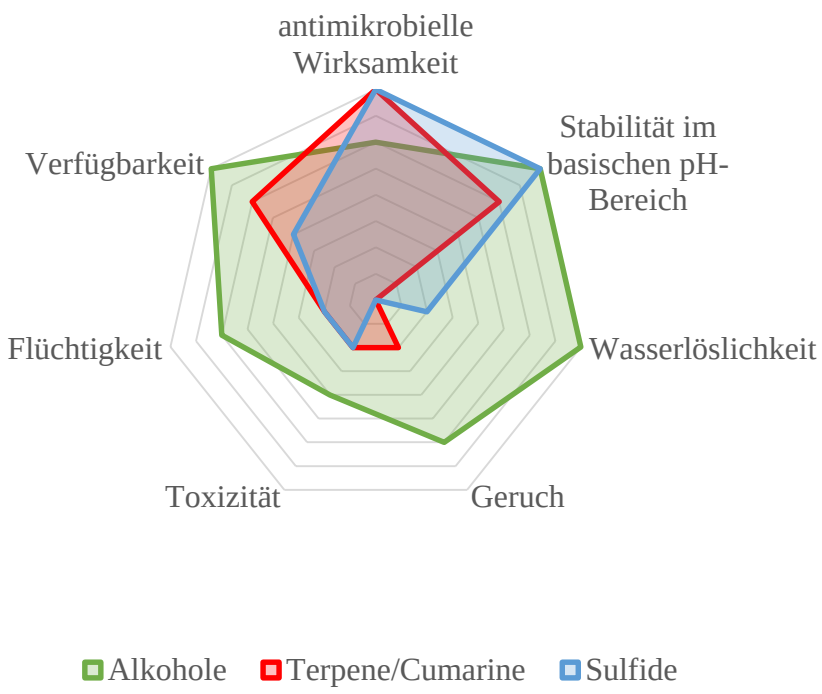
Recherche – Biostatika aus nachwachsenden Rohstoffen

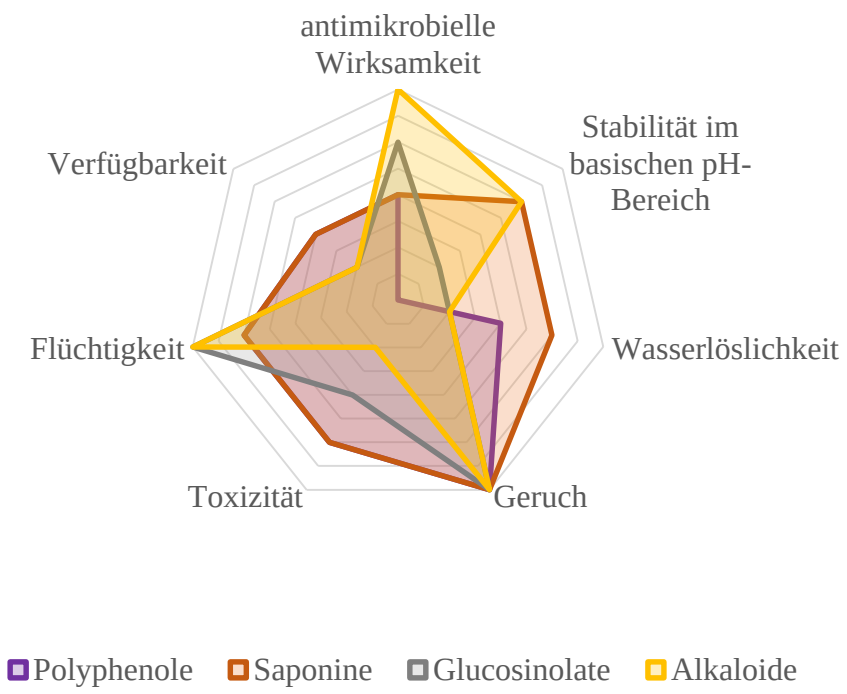
	antimikrobielle Wirksamkeit	Wasser-löslichkeit	pH-Stabilität	geruchsarm	keine Toxizität	geringe Flüchtigkeit	Verfügbarkeit
Alkohole	+	+	+	+	~	~	+
Terpene/ Cumarine	+	-	+	-	~	-	+
Polyphenole	~	~	-	+	+	+	~
Saponine	~	+	+	+	+	+	~
Sulfide	+	-	+	-	~	-	~
Glucosinolate	+	-	-	+	~	+	-
Alkaloide	+	-	+	+	~	+	-

+ : zutreffend ~ : teilweise zutreffend - : nicht zutreffend

→ Es wurden mehr als **70 interessante Einzelverbindungen** identifiziert.

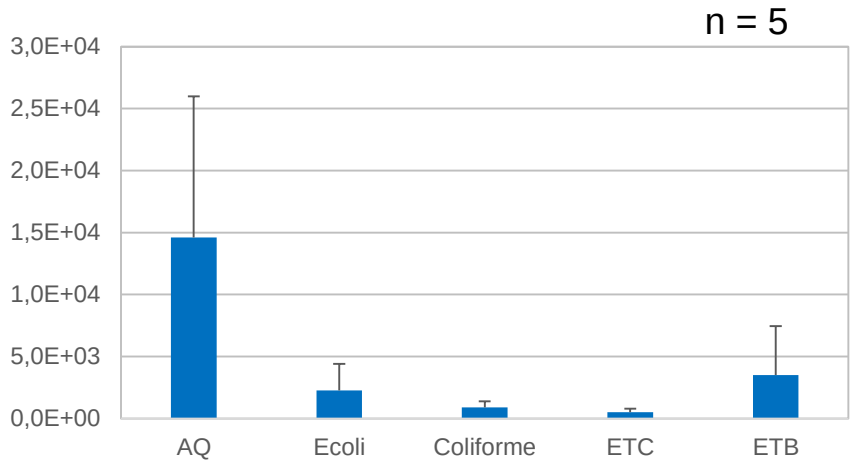
Recherche – Biostatika aus nachwachsenden Rohstoffen





Labortests / Mikrobiologie – Impfwasser-Analyse

	Gesamtkeimzahl [KBE/mL]
Compact Dry	$2{,}5 \cdot 10^4$
Dip Slides	$10^4 – 10^5$
Zählkammer	$4{,}8 \cdot 10^4$
Optische Dichte	$< 1{,}5 \cdot 10^8$

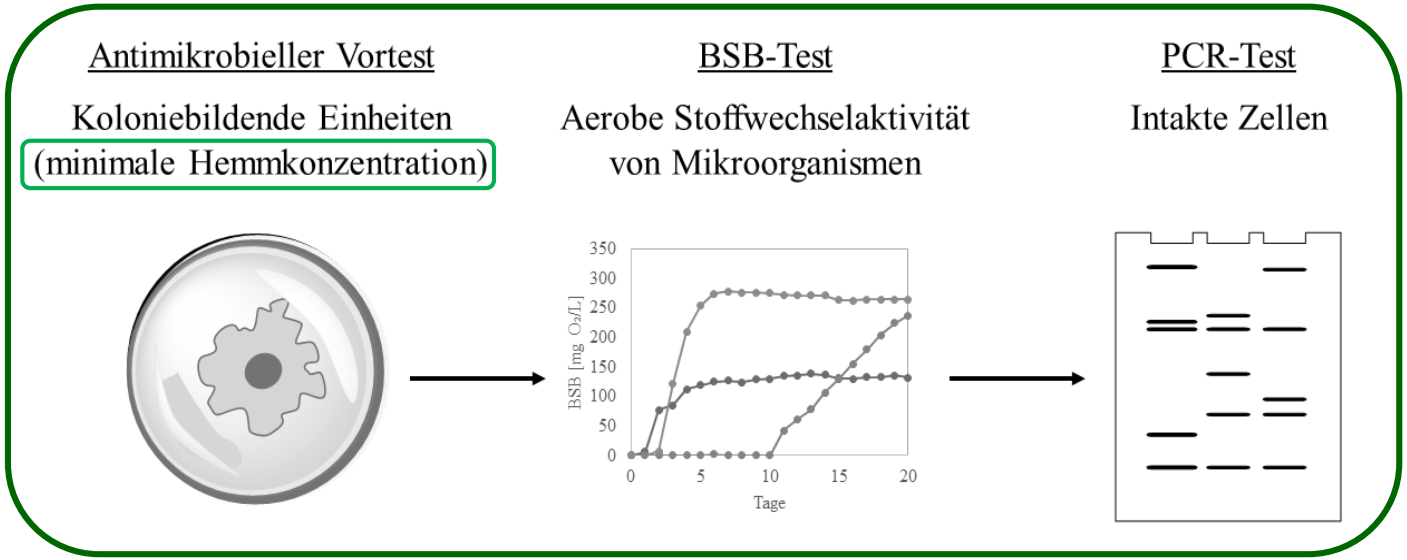


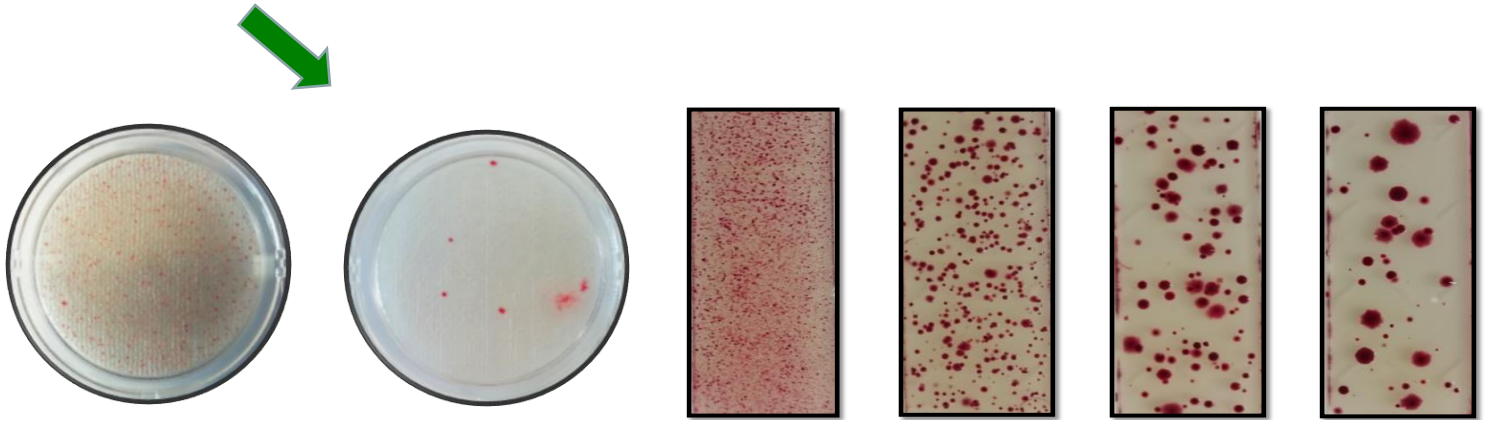
- Gesamtkeimzahl zwischen 10^4 - 10^5 KBE/mL
- Dip Slides, Compact Dry und Zählkammer geeignet
- Dip Slides zeigen auch Hefen und Pilze an
- Trübungsmessung ungeeignet

Abk.	Bezeichnung	Eigenschaften Vorkommen	Beispiele
AQ	Heterotrophe Wasserbakterien	Kohlenstoff abbauend	Escherichia, Klebsiella, Pseudomonas
E.Coli	Escherichia Coli	Abwasserkeime, Darmkeime	Escherichia
Coliforme		Abwasserkeime	Citrobacter, Enterobacter, Escherichia
ETC	Enterococcus	Ubiquitäre Keime	Enterococcus
ETB	Enterobacteriaceae	Darmkeime, ubiquitär	Citrobacter, Enterobacter, Escherichia

Labortests / Mikrobiologie – Screening-Tests

Teststrategie





Bestimmung der minimalen Hemmkonzentration (MHK)

Ergebnisse antimikrobieller Vortest

Substanzgruppe	Substanzen	MHK [Vol.-%]
C3-Alkohole	Glycerin; 1,3-Propandiol	20 – 30
C4-Alkohole	1,3-Butandiol; 1,4-Butandiol; 1,2-Butandiol; 2,3-Butandiol	5 – 15
C5-Alkohol	1,5-Pentandiol	5
C6-Alkohol	1,6-Hexandiol	5
Monoterpenoide	α-Pinen; β-Pinen; (R)-Limonen; (S)-Limonen	> 1
Monoterpenoidester	Bornylacetat; Linalylacetat; Geranylacetat	> 1
Sesquiterpene	Farnesol; Caryophyllenoxid, Nerolidol	0,5 – 1
Monoterpenoidalkohole	Terpineol; Menthol; Linalool; Geraniol; Borneol	0,25 – 1
Monoterpenoidphenole	Eugenol; Isoeugenol; Carvacrol; Thymol	0,25 – 1
Monoterpenoidether	1,8-Cineol	0,25 – 0,5
Monoterpenoidketone	Menthon; Fenchon; Carvon	0,25 – 0,5
Monoterpenoidaldehyde	Citral; Citronellal	0,25 – 0,5
Cumarine	4-Hydroxycumarin; Cumarin	0,25 – 0,5

- Zwei Wirkungsklassen zu erkennen
- MHK Alkohole: 5 – 30 vol.-%
- MHK Terpene/Cumarine: 0,25 – 1 vol.-%

Labortests / Mikrobiologie - BSB_{20}-Tests (DIN EN ISO 5815)

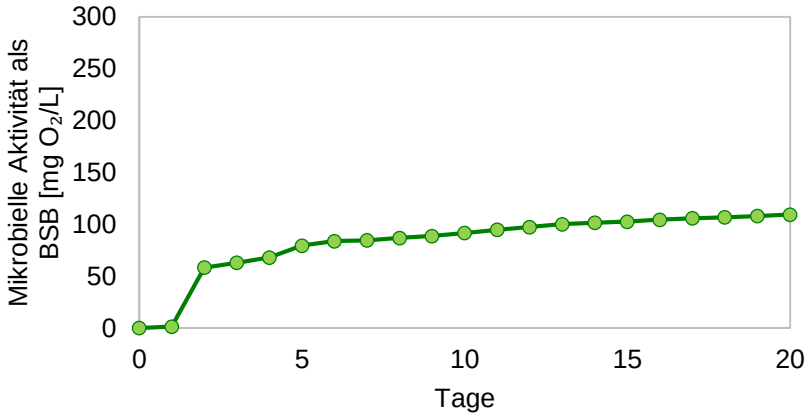
Der BSB-Test wurde angewendet, um die Wirkung antimikrobieller Substanzen über 20 Tage zu untersuchen.

$$C_nH_{2n} + nO_2 \xrightarrow{Mikroorganismen} nCO_2$$

$$CO_2 \uparrow + NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 \downarrow + H_2O$$

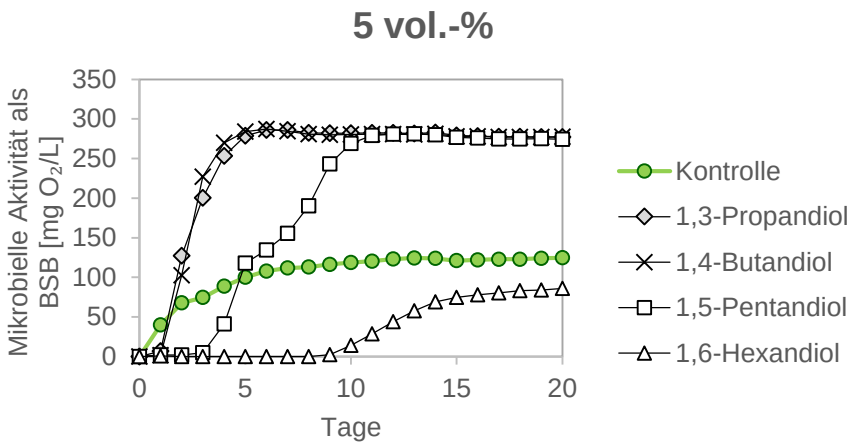
Durchführung

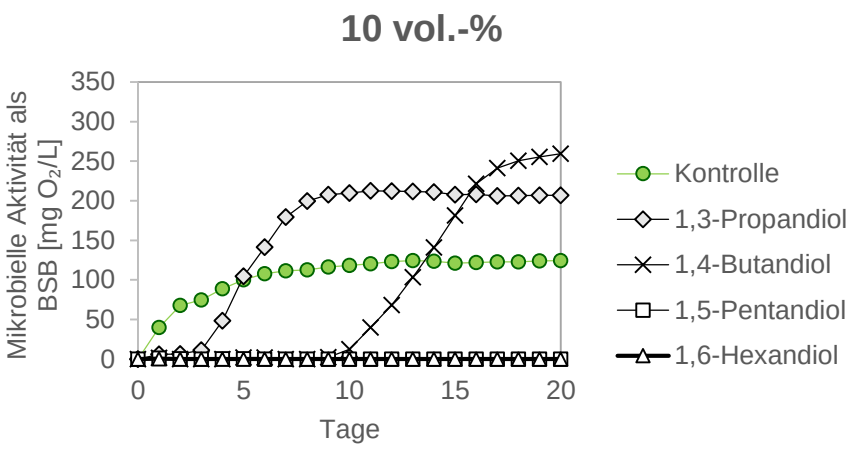
Gesamtvolumen:	250 mL
Probenvolumen:	233,5 mL
Impfwasser:	2,5 mL
Nährlösung:	12,5 mL
Puffer, Salze, etc.:	1,5 mL
pH-Einstellung NaOH:	nach Bedarf



Je niedriger die Werte der Sauerstoffzehrung waren, desto geringer war die mikrobielle Aktivität und **desto effektiver** die antimikrobielle Substanz.

Labortests / Mikrobiologie – Ergebnisse, exemplarisch

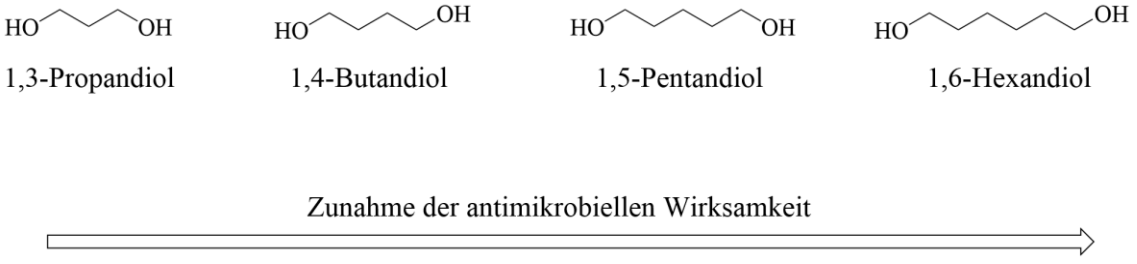




n = 2; pH 7-8

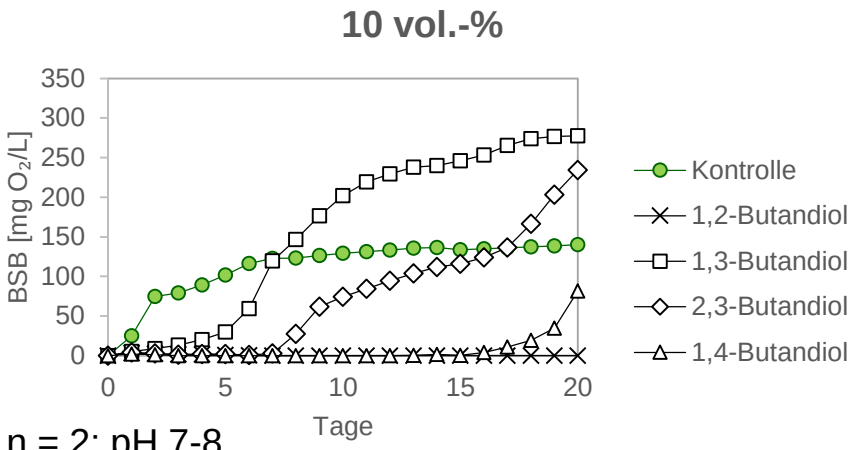
Alkohole: Einfluss der Kettenlänge auf antimikrobielle Wirkung

Ergebnis



- Hemmwirkung steigt mit zunehmender C-Kettenlänge
- 1,5-Pentandiol und 1,6-Hexandiol hemmen bei 10% vollständig

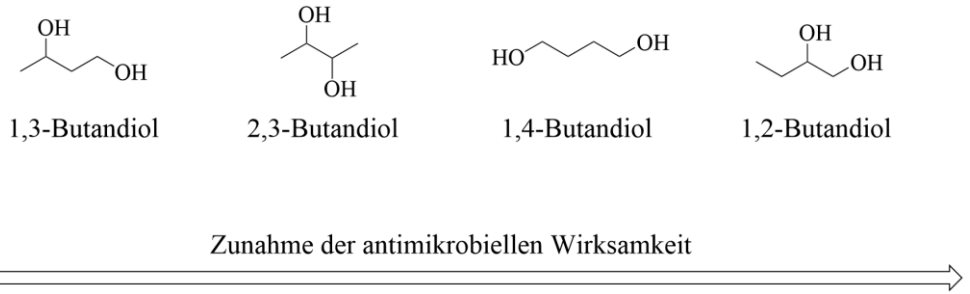
Labortests / Mikrobiologie – Ergebnisse, exemplarisch



n = 2; pH 7-8

Alkohole: Einfluss der Stellung der OH-Substituenten auf antimikrobielle Wirkung

Ergebnisse

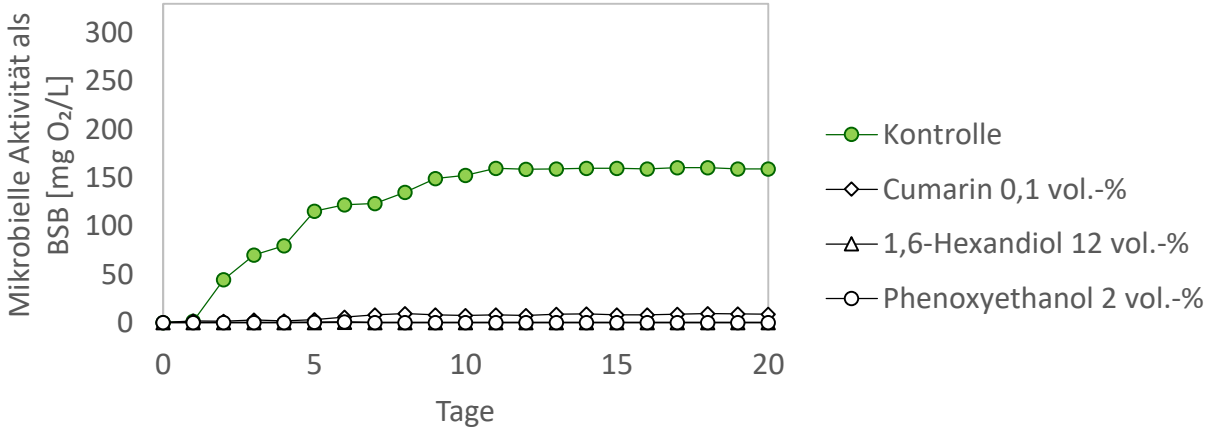


- 1,2-Butandiol hemmt bei 10 vol.-% vollständig

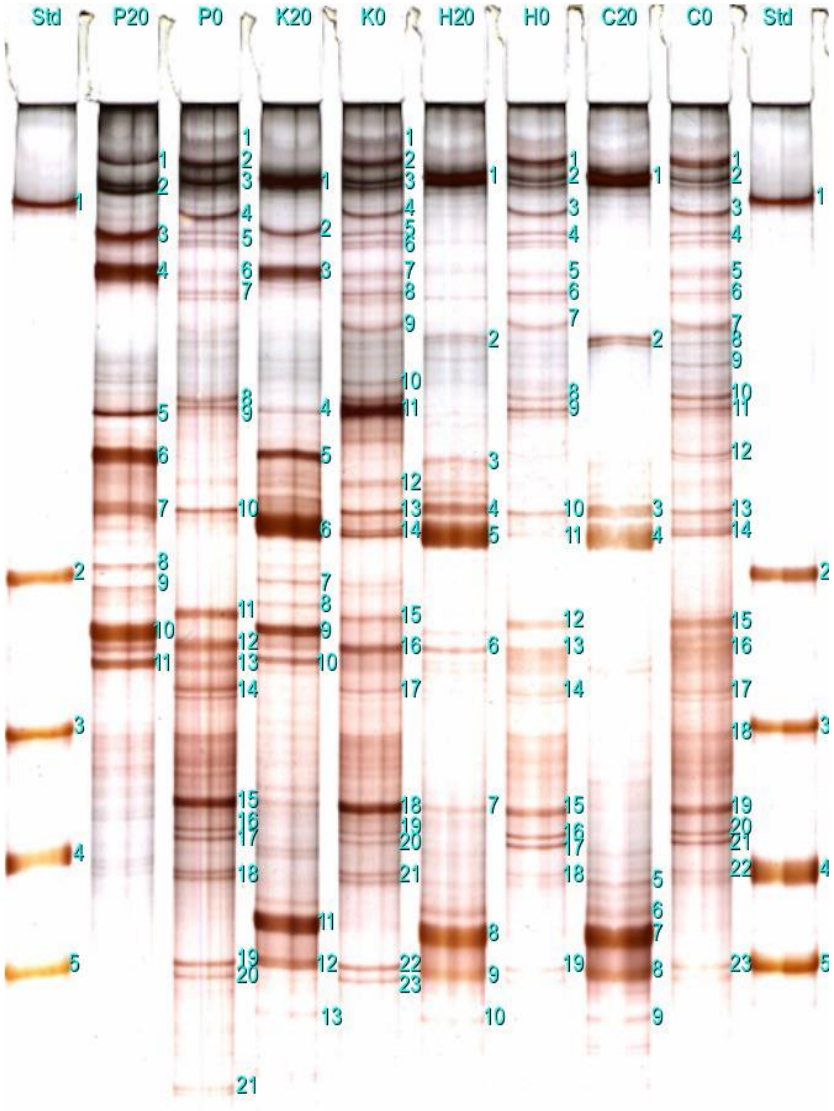
Labortests / Mikrobiologie – PCR-Tests

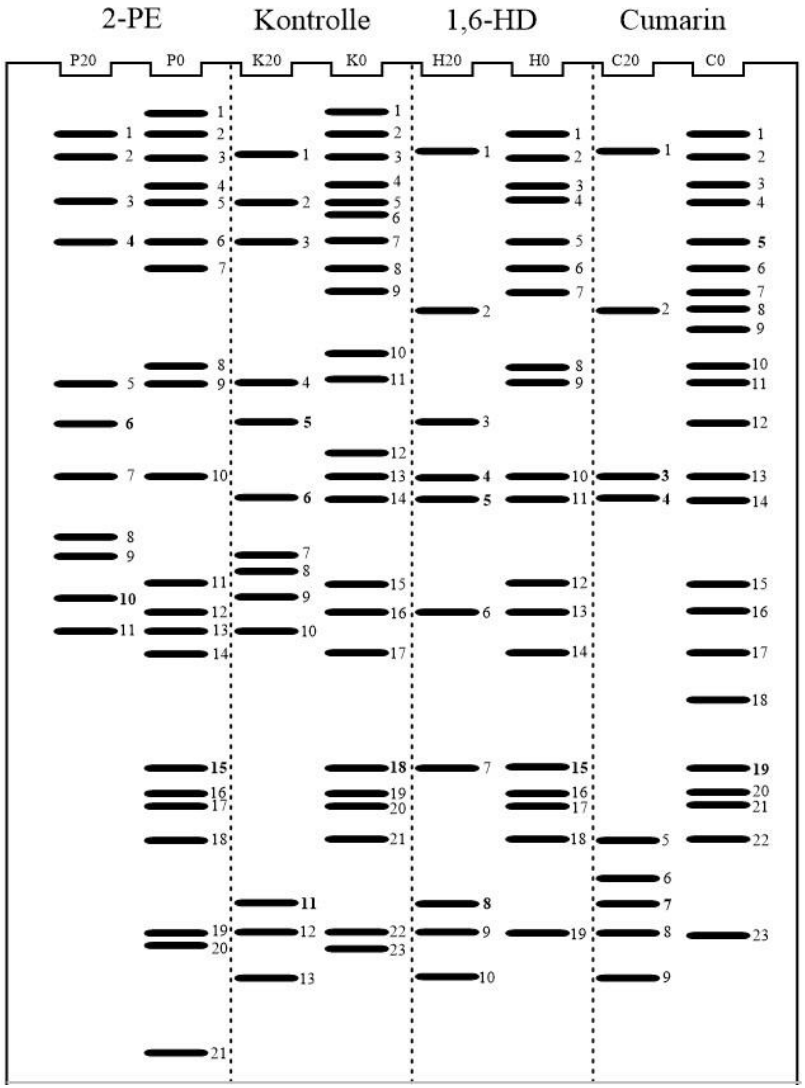
- Polymerase Kettenreaktion (PCR): Methode, bei der Erbinformationen vervielfältigt werden, um kleinste **Vorkommen von DNA oder RNA** nachweisen zu können.
- Nach Vervielfältigung: Auftrennung der spezifischen Gene, hier ribosomale Ribonukleinsäure, rRNA (nur aus lebenden Zellen, **Aktivitätsmarker**!), mittels Agarose-Gelelektrophorese.
- Zuordnung der isolierten Banden zu Bakterienspezies durch Sequenzierung.

Ergebnisse der BSB-Tests zur Vorbereitung auf den weiterführenden PCR-Test:



Labortests / Mikrobiologie – PCR-Tests, exemplarisch





Ergebnisse der PCR-Tests von 2-Phenoxyethanol (2-PE: P20, P0), Kontrolle (K20, K0), 1,6-Hexandiol (1,6-HD: H20, H0) und Cumarin (C20, C0)
AMODIA Bioservice GmbH, BS

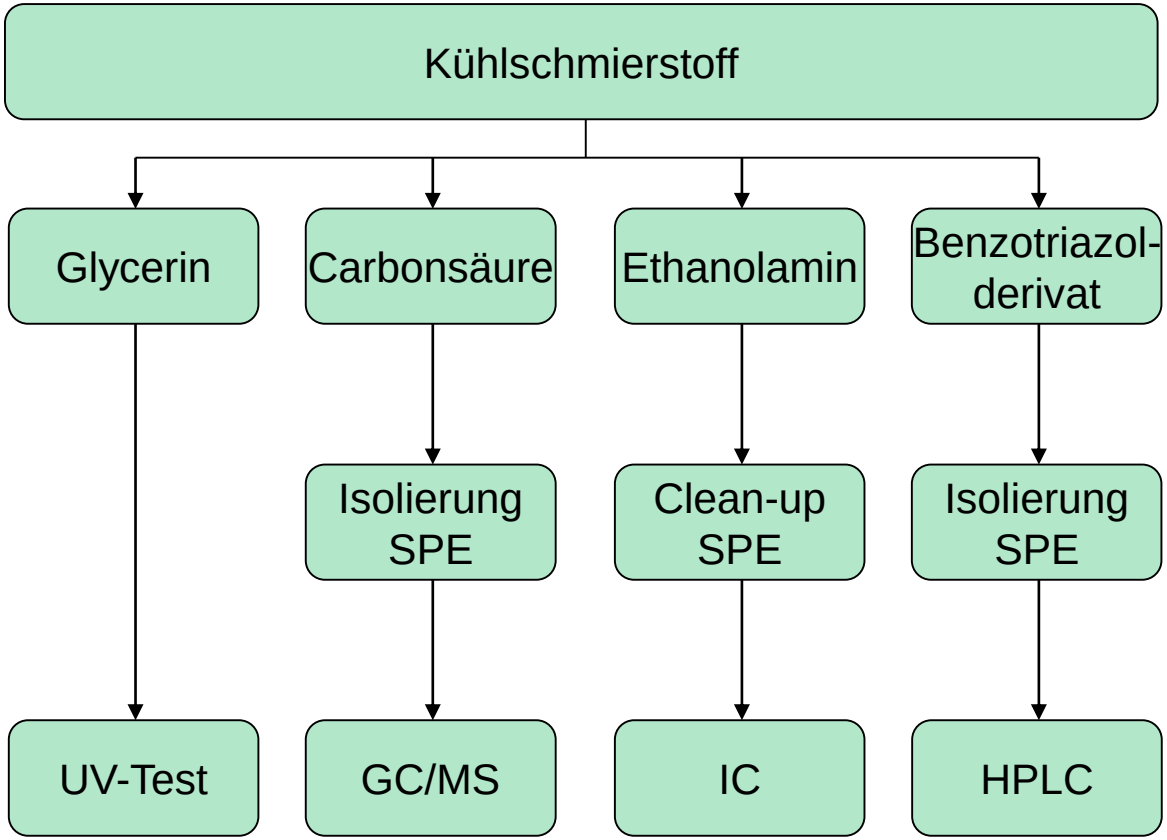
Labortests / Mikrobiologie – Ergebnisse

- Bei jeder getesteten Substanz kam es zu einer **Abnahme der Gesamtzahl** der Banden (Bakterienspezies) von Tag 0 zu Tag 20.
- Es konnte aber auch die **Zunahme der Intensität einzelner Banden** bzw. die Neubildung von Banden beobachtet werden.
- Trotz effektiver Hemmung des aeroben Stoffwechsels konnte somit bei einigen Bakterienspezies **Wachstum und Vermehrung** beobachtet werden, während andere zum **Absterben** gebracht wurden.

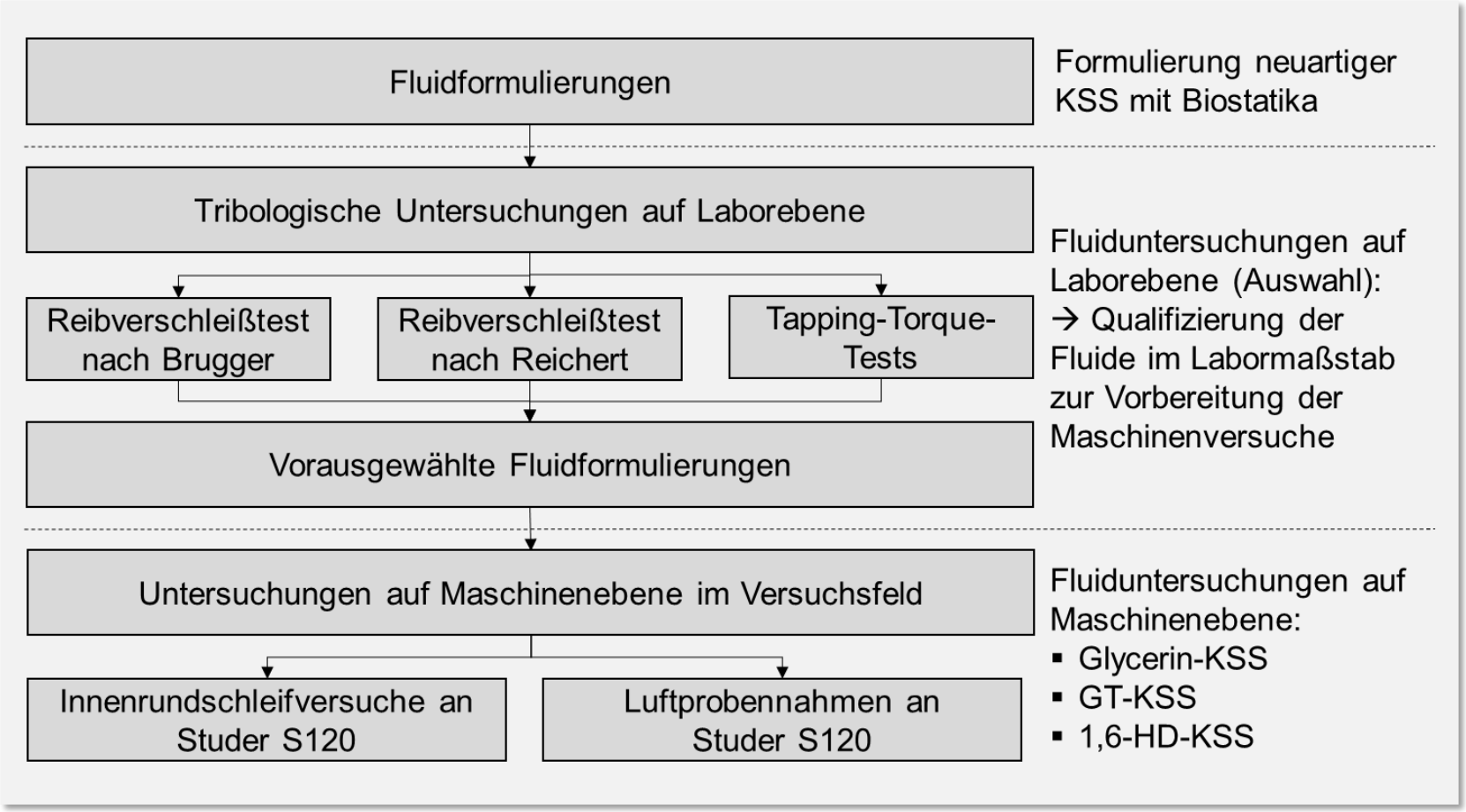
- Insgesamt ist festzustellen, dass innerhalb von 20 Tagen mit <u>keinem</u> der eingesetzten Wirkstoffe **eine vollständige Abtötung** der Mikroorganismen erreicht wurde.
- Allerdings konnten, wie die BSB-Tests gut belegen, die Stoffwechselaktivitäten der **Mikroorganismen effektiv unterdrückt** werden.
- Somit sind alle hier untersuchten Wirkstoffe als **biostatisch wirkend / Biostatika** zu bezeichnen.
- Mit Blick auf den angestrebten Schutz von Kühlschmierstoffen vor mikrobiellem Befall trifft dieses Ergebnis vollständig das gewünschte F&E-Ziel.
- These: Biostatika aus nachwachsenden Rohstoffen sollten in Bezug auf **Human- und Umweltverträglichkeit** sowie auf **Verwertung und Nachhaltigkeit** günstigere Eigenschaften aufweisen als Biozide.
  Könnte dies zukünftig rechtliche Auswirkungen auf die Einstufung dieser Chemikalien haben?

Labortests / physikalisch-chemisch, analytisch

- Schaumverhalten
- Pourpoint
- Viskosität
- Oxidationsstabilität
- Korrosivität
- pH-Wert-Stabilität
- Additivanalytik (schematisch)



Einsatztests der Fluidformulierungen

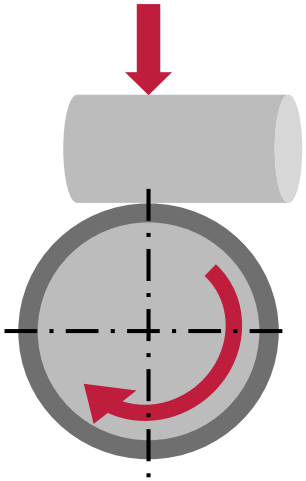


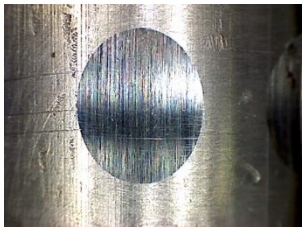
Referenzformulierung für Labor- und Maschinentests

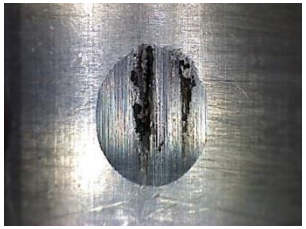
Substanz	Konzentration [g/L]	Funktion im KSS
Glycerin — teilweise oder vollständig austauschbar	504 (40 vol-%)	Verbesserung Schmierfähigkeit Biostatikum
PEG	25	Verbesserung Schmierfähigkeit
Ether	20	Verbesserung Schmierfähigkeit Schaumhemmung
Thiadiazol-Derivat	3,5	Verschleißinhibitor
Carbonsäure	4	Korrosionsschutz
Triethanolamin	10	Korrosionsschutz pH-Wert-Einstellung
2-Amino-2-methyl-1-propanol	1	Korrosionsschutz pH-Wert-Einstellung
Wasser	557,5	Basisflüssigkeit Kühlung

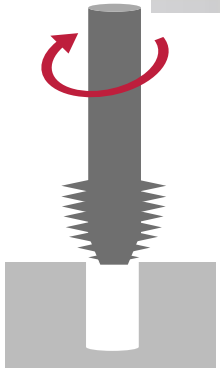
Viskosität: 4,4 mm^2/s (25 °C)
Brugger-Wert: 33,0 N/mm^2
Dichte: 1,128 g/mL (20 °C)
pH-Wert: 8 - 9

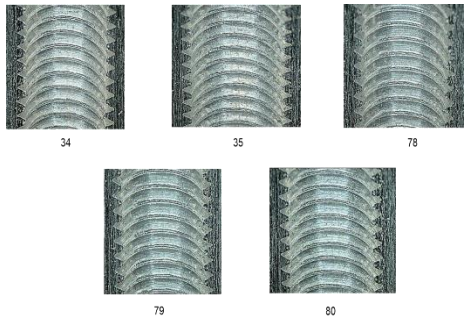
Labortests / Tribologie







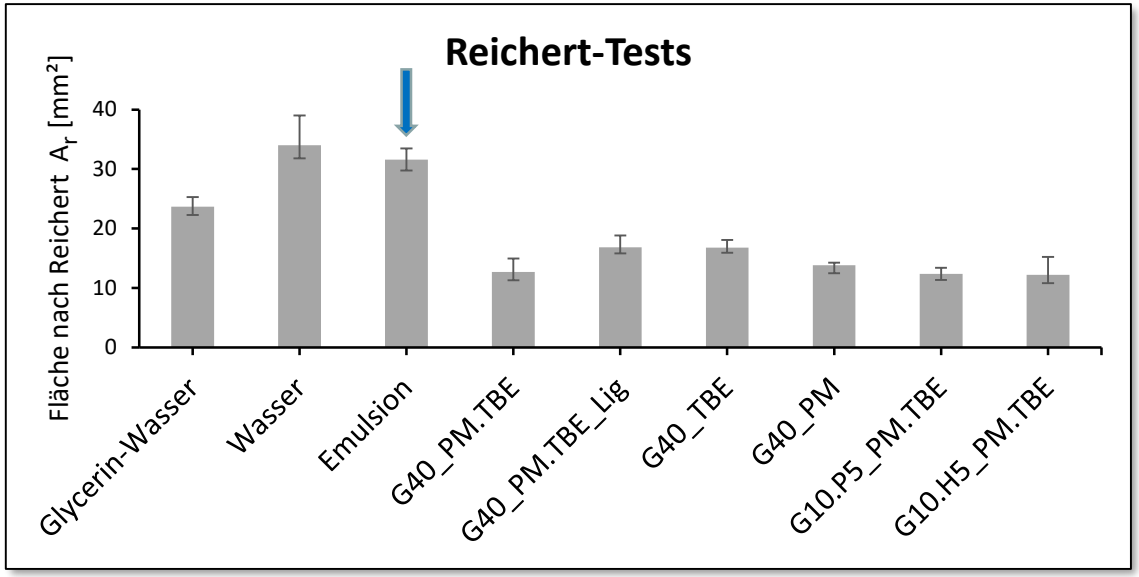




Brugger-Test (Abb.) und Reichert-Test

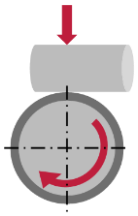
Tapping-Torque-Test

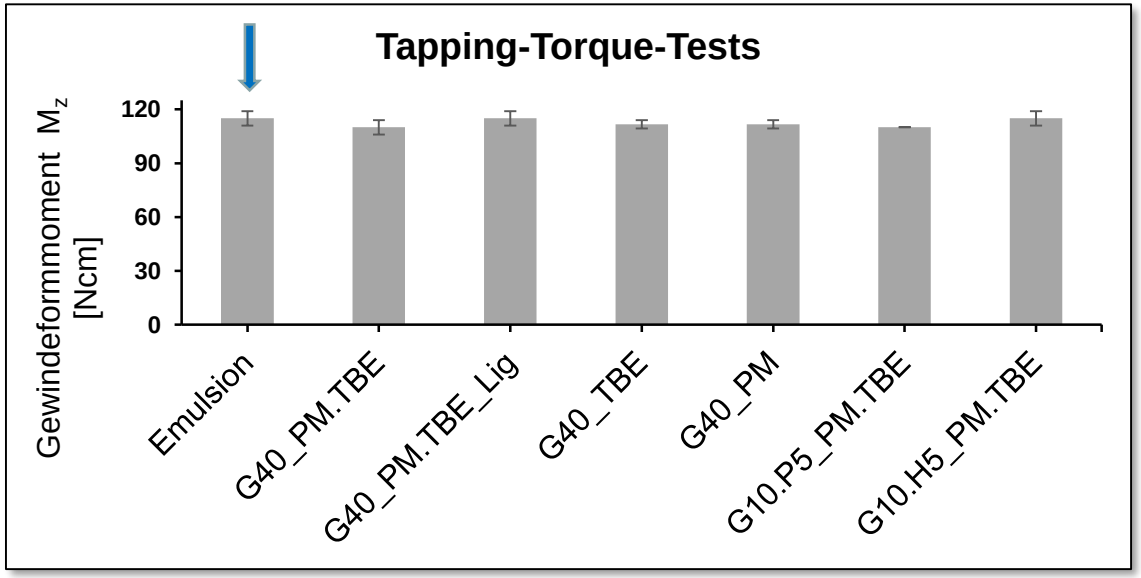
Labortests / Tribologie – Ergebnisse, exemplarisch



Reichert-Test (Verschleiß):

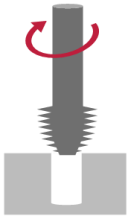
- Verschleißmessung bei Zylinder-auf-Ring-Kontakt
- Sehr gute Triboperformance der neuartigen KSS Formulierungen
- Performance besser als reines Glycerin-Wasser, noch deutlichere Vorteile ggü. Referenzemulsion
- Verbesserung der Performance durch Additivvariation



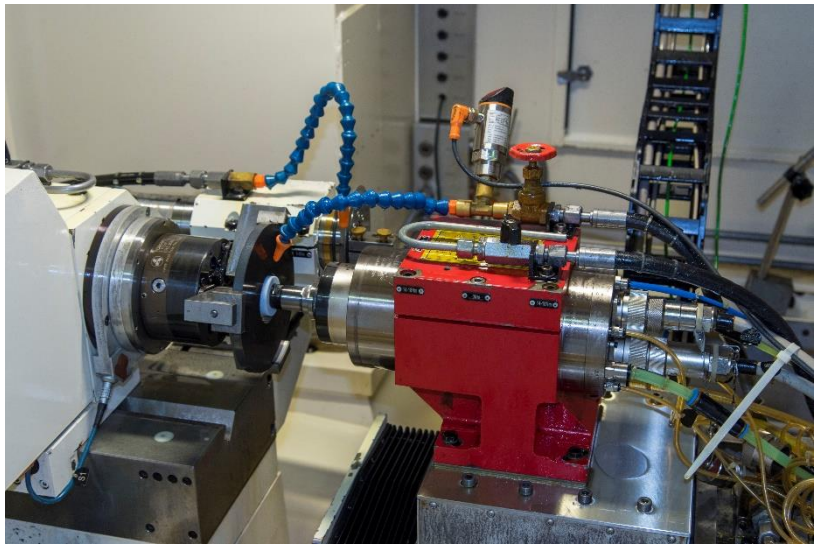


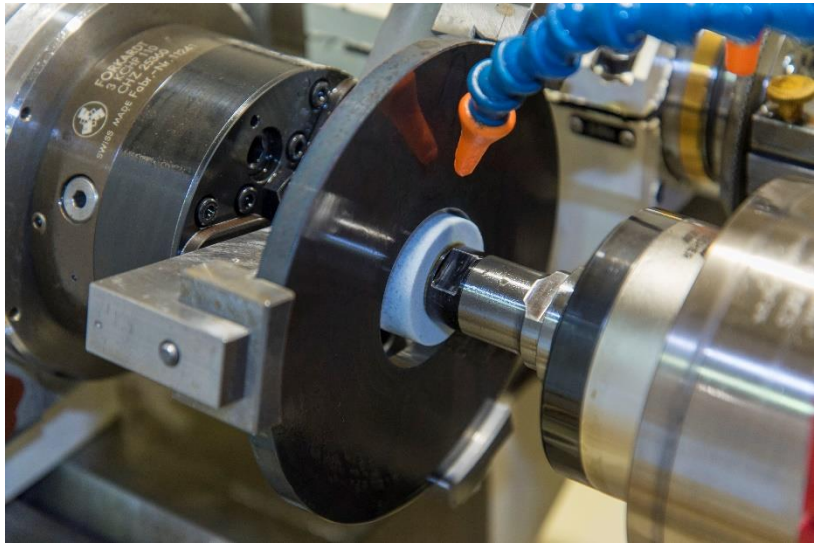
Tapping-Torque-Test:

- Messung des Gewindeformmoments unter Kühlschmierung
- Geringe Verbesserung ggü. Referenzemulsion erkennbar
- Additivänderung führt zu leichter Veränderung
- Stabile Prozesse, geringe Streuung



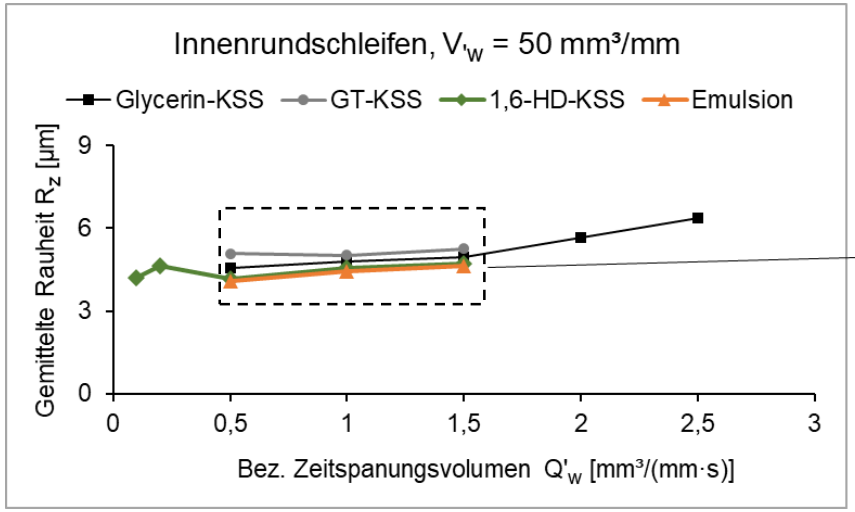
Maschinenversuche – Innenrundschleifen, 100Cr6

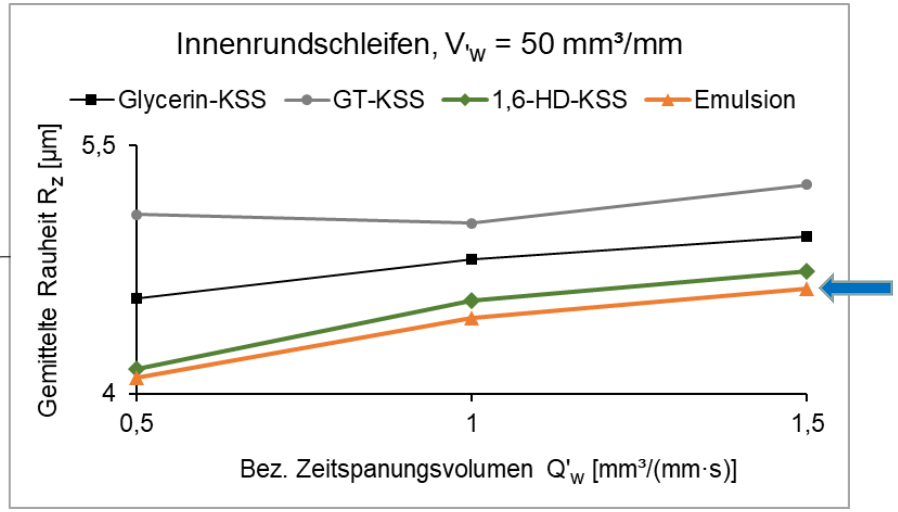




Fotos
H. Engel, IWF

Maschinenversuche – Ergebnisse, exemplarisch





Innerundschleifen:

- Qualifizierung der neuen KSS-Formulierungen im Praxistest
- Charakterisierung über Rauigkeiten und Prozesskräfte
- Hier: exemplarische Darstellung der gemittelten Rauheit R_z bei verschiedenen bezogenen Zeitspanungsvolumina Q'_w

Fazit:

- Mit sämtlichen Formulierungen der neuartigen KSS konnten stabile Schleifprozesse durchgeführt werden, Rauheitskennwerte der Emulsion wurden jedoch nicht erreicht
- Biostatische Wirkung der Substanzen wurde bei Umlauf der Fluide über mehrere Monate in Versuchsmaschine erfolgreich nachgewiesen

GT-KSS: Glycerin-Terpineol-KSS;
1,6-HD-KSS: 1,6-Hexandiol-KSS

Maschinenversuche – Vergleich verschiedener KSS

KSS	Rauheitskennwerte	geringe Geruchsbildung	geringe Schaumbildung
Emulsion	++	++	++
Glycerin-KSS	~	++	+
Glycerin/Terpineol-KSS	~	-	--
1,6-Hexandiol-KSS	+	++	-

- Glycerin-KSS benötigt <u>keine</u> Zugabe von Schaumhemmern
- Glycerin/Terpineol-KSS neigt zu Schaumbildung aufgrund der Zugabe von schäumenden Lösungsvermittlern
- 1,6-Hexandiol-KSS zeigt die besten Rauheitskennwerte der neuentwickelten KSS

++ : sehr positiv + : positiv - : mittelmäßig -: negativ -- : sehr negativ

Ausblick

- Das Thema *Biostatika aus NaWaRo* konnte in diesem Projekt nicht vollständig abgearbeitet werden, da sehr viele Substanzen identifiziert wurden, die für den Einsatz in modernen KSS interessant sind.

- Zusätzlich zu der Gruppe der Alkohole erwies sich Cumarin in Labortests als aussichtsreiche Verbindung, welche bereits bei 0,1 vol.-% antimikrobiell wirksam ist.

- Die Untersuchung der Multifunktionalität vieler der Substanzen in KSS erscheint lohnend.

- Es wurden vielversprechende Ansatzpunkte für Anschlussarbeiten identifiziert.

- Erweiterung des Stoffspektrums ist erforderlich.

Ein herzliches Dankeschön

… an Sie für Ihr Interesse

… an alle Mitarbeitenden und die werten Projektpartner

Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik, IWF, TU BS

Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie, IÖNC, TU BS

DAW AEROCIT Schmierungstechnik GmbH, Werdau

Mikrobiologie und Hygienekonzepte – Dr. Klages, Braunschweig

… an die FNR für die Förderung dieses Projektes