Enzymatisches entfernen von walnussschalengranulathaltigen Polierpastenrückständen aus Nuten und Poren von Bauteilen

Von Isabell Sommer und Peter M. Kunz, Hochschule Mannheim

Das Polieren von Metalloberflächen erfolgt in vielen Unternehmen aus Umweltaspekten neuerdings in einem Bett von Walnussschalengranulat. Nach dem Polieren bleiben jedoch vielfach Polierpastenrückstände und vor allem Abrieb in Vertiefungen oder Bohrungen oder Nuten zurück, was eine zum Teil sehr aufwendige, manuelle Nachbearbeitung erfordert.
Mit Hilfe einer enzymbasierten Reinigung in Kombination mit einem fettlösenden Reiniger in einem Ultraschallbad war es auf Anhieb möglich, die in Nuten (von Füllerfedern) hängenden Polierpasten- und Walnussschalenreste zu entfernen. Nach Integration der enzymatischen Reinigung in die Produktionsanlagen einer Füllfedern-herstellenden Firma wird das Verfahren nun seit 5 Jahren störungsfrei eingesetzt.

Polishing of metal surfaces is currently widely carried out for environmental reasons, in a bed of granulated walnut shells. Following this operation, polishing paste residues often remain, in particular in holes or grooves. Removal of such residues can involve laborious and expensive manual operation. Using an enzymatic cleaning process in combination with a fat-dissolving cleaner in an ultrasonic bath, a rapid removal of such paste and granulate residues from grooves (in fountain pens) was achieved. The process was integrated into the production line of a fountain pen manufacturer and has since operated trouble-free for the last five years.

1 Hintergrund

Zur Erzeugung von höchsten Oberflächengüten bis hin zum Spiegelglanz kommen in der metallbearbeitenden Industrie Polierverfahren zum Einsatz, bei denen fein dispergierte, abrasive Partikel in einem Medium über die Oberfläche geführt werden. Der Glättungseffekt beruht auf chemisch/mechanischen Wirkmechanismen [1]. Die Poliermittel bestehen meist aus Fetten, Ölen und dem eigentlichen Poliermittel, wie z. B. Tonerde, Magnesia, Diamant, Siliziumoxid, Eisenoxid, u. a.) [1].

Bei dem Füllfederhersteller „Lamy" werden aus Umweltaspekten zum Polieren der Federn Poliermittel basierend auf Walnussschalengranulat (zerkleinerte Walnussschalen) verwendet (siehe *Abb. 1*).

Walnussschalengranulat ist eines der am meisten industriell gebräuchlichen „weichen" (Härte von 3 bis 4 Mohs) Schleifmittel [2] und dient zum Glätten und Polieren von Bauteilen aus u. a. Weichmetallen und Legierungen [3]. Walnussschalengranulat bietet dabei den Vorteil, dass es erneuerbar, d. h. aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wird und umweltfreundlich ist, da es keine VOC-Substanzen enthält. Allerdings stellte sich nach Einführung des Verfahrens heraus, dass von etwa 1 000 Federn 100 Abrieb aus dem Granulat und Polierpaste-Rückständen in den Nuten aufwiesen (siehe *Abb. 2*), die von Hand entfernt werden mussten. Mehrere Mitarbeiter waren damit beschäftigt, die Nuten manuell zu reinigen, damit der Tintenfluss sichergestellt ist. Verschiedene Versuche diverser Hersteller und Anbieter von chemischen Reinigern in Verbindung mit Ultraschall-Anwendungen brachten keine befriedigende Lösung des Problems.

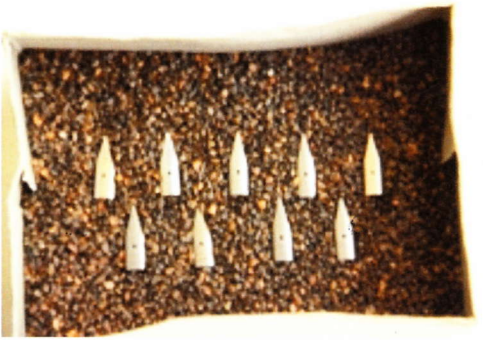

Abb. 1: Füllfedern in Walnussschalengranulat (Quelle: Bio-Pro Baden-Württemberg)

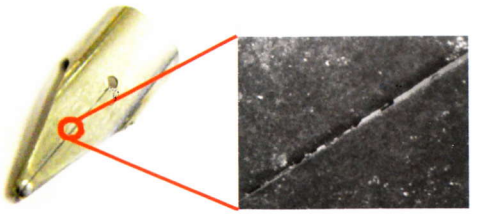

Abb. 2: Polierpastenrückstände (insbesondere Walnussschalengranulat) in der Nut einer Füllerfeder

Diese Rückstände bestehen aus Fetten und Ölen und dem kleingeriebenen Walnussschalengranulat (siehe *Tab. 1*). Hinzu kommt ein geringer Anteil an Chinon-Derivaten, Harzen, Terpenen, Phenolen und Gerbstoffen [4].

Tab. 1: Zusammensetzung von Walnussschalengranulat [2]

Symbol	*Prozent*
N	0,10 %
Cellulose	40–60 %
Lignin	20–30 %
Methoxyl	6,5 %
Cl	0,10 %
Ash	1,5 %

Es stellte sich daher die Frage, ob mit Hilfe eines bionischen Lösungsansatzes die manuelle Nachbearbeitung wirtschaftlich ersetzt werden könnte. Der daraufhin von den Autoren generierte bionische Lösungsansatz basierte auf folgenden Analogien zu „natürlichen Vorgängen“:

Eingeklemmte Bröckelchen in Zahn-Zwischenräumen werden über Nacht durch Enzyme im Speichel und Plaque um Nuancen kleiner und mit dem morgendlichen Speichelfluss herausgespült.

Abgestorbene Walnussbäume sind von Pilzen bewachsen, die auf dem Baum leben und von ihm durch Holzabbau wachsen.

- Zu 1.: Es ist bekannt, dass trotz guter Zahnreinigung vor dem Schlafengehen, am Morgen danach sich im Gaumen ab und an Essens-Bröckelchen einer abendlichen Verkostung von beispielsweise Nüssen befinden. Hintergrund ist, dass Enzyme der Mundflora über Nacht die in den Zahnzwischenräumen eingeklemmten Reste ein bisschen verkleinert haben, so dass der morgendliche Speichelfluss sie aus ihrer eingeklemmten Position befreien konnte.
- Zu 2.: Es ist weiterhin bekannt, dass auf abgestorbenen Walnussbäumen Organismen, speziell Pilze, zu finden sind, die über Walnussholz-abbauende Enzyme verfügen. Bei den holzzerstörenden Pilzen unterscheidet man die Erreger der Braunfäule und die der Weißfäule. Braunfäulepilze bauen überwiegend Cellulose und andere Zuckerverbindungen (Hemicellulosen) ab, während das Lignin zurückbleibt. Weißfäulepilze sind in der Lage, die Bestandteile einer verholzten Zellwand, wie die Cellulose und Hemicellulose und gleichzeitig das Lignin anzugreifen, wodurch die Polysaccharide der Zellwand für einen enzymatischen Angriff zugänglich werden [5, 6, 7]. So sind insbesondere Weißfäulepilze sehr effektive Ligninabbauer, die mit Hilfe der sogenannten Ligninperoxidase Ligninpolymere spalten. Auch Laccasen sind an diesem Abbau beteiligt. Da das Lignin-Molekül zu groß ist, um es in die Hyphen aufnehmen zu können, wird es zunächst durch von den Pilzen abgesonderte Exoenzyme zerlegt [8, 7]. Durch den enzymatischen Angriff wird das Holz weich und faserig, verliert an Gewicht und seine physikalischen Eigenschaften verändern sich [5].

Fasst man beides zusammen, erhält man die Lösung des Problems, nämlich das enzymatische Reinigen der Nuten der Federn von den eingeklemmten Abrieb-Partikeln und den Polierpastenresten. Ziel war es daher, einen geeigneten Enzym-Cocktail zu finden, der die klebende Wirkung der Polierpasten mindert und die Abmessung der Abrieb-Teilchen gerade so verkleinert, dass durch eine Flüssigkeitsbewegung in einem durch Ultraschall bewegten Tauchbad ein Austrag stattfindet. Es sollte dabei ein Reinigungsgrad von 98 % erreicht werden, d. h. max. zwei Federn von 100 sollten noch eine Verunreinigung aufweisen. Zur Lösung dieser Aufgabe wurde also recherchiert, welche Enzyme denn die Walnussholz-abbauenden Pilze ausscheiden.

Den Hauptbestandteil des Walnussschalengranulates macht mit 40 bis 60 % die Cellulose aus. Cellulose ist ein unverzweigtes Polymer, das aus β-D-Glucose-Molekülen bzw. Cellobiose-Einheiten besteht [6]. Für den enzymatischen Celluloseabbau sind wenigstens 3 Enzyme verantwortlich (das sogenannte Cellulase-System). Das erste Enzym, die Endoglucanasen, lösen hydrolytisch die β-1,4-Bindung der Glucan-Polymere in den sogenannten amorphen Bereichen. Auf diese Weise werden große Kettenabschnitte erzeugt. Das zweite Enzym, die Exoglucanasen

(Cellulose-β-1,4-Cellobiosidase) spaltet das Disaccharid Cellobiose ab und die dritte Enzymgruppe (Cellobiase bzw. β-Glucosidasen) hydrolysieren unter Bildung von Glucose die Cellobiose [7, 8].

Den zweitgrößten Anteil des Walnussschalengranulates macht mit 20 bis 30 % das Lignin aus. Lignin hat einen sehr komplexen Aufbau aus ringförmigen Molekülen, die durch verschiedenartige Bindungen verknüpft sind. Im Boden erfolgt der sehr langsame Abbau oxidativ durch Oxidoreductasen. Enzyme wie die Laccase und Manganperoxidase spalten dabei die phenolischen Lignin-Komponenten und die Lignin-Peroxidase (Ligninase) die nicht-phenolischen Lignin-Komponenten [6, 7, 8].

Ein weiterer Bestandteil holzartiger Biomasse ist das Polysaccharid-Gemisch „Hemicellulose", das aus den monomeren D-Xylose und L-Arabinose besteht. Durch die zusätzliche Lignin-Komponente entsteht im Holz die Lignocellulose. Hemicellulose kann durch die Enzyme Xylanase und Mannosidase hydrolytisch abgebaut werden [6].

Weiterhin kommen in der Polierpaste wasserunlösliche Lipide vor. Lipide bestehen meist aus einem lipophilen Kohlenwasserstoff-Rest und einer hydrophilen Endgruppe. Zu den lipolytischen (Lipidabbauenden) Enzymen gehören die Lipasen, Lecithinasen, Monobutyrasen und die Esterasen [9].

Überdies können die in den Polierpasten enthaltenen Proteine durch intra- und extrazellulär vorkommende Proteasen gespalten werden [10].

β-D-Glucosidase (Cellobiase) aus Mandeln (Sigma-Aldrich, Steinheim), Lipase aus Candida Rugosa (Sigma-Aldrich, Steinheim), Hemicellulase aus Aspergillus Niger (Sigma-Aldrich, Steinheim), Cellulase aus Aspergillus Niger (Sigma-Aldrich, Steinheim), Laccase aus Agaricus Bisporus (Sigma-Aldrich, Steinheim), Lignin-Peroxidase (Ligninase) (Sigma-Aldrich, Steinheim), Pepsin (Carl Roth, Karlsruhe), Imbentin SG 43 AG (Kolb Distirubution Ltd., Hedingen, Schweiz), Labor-Schüttler mit Wärmehaube IKA KS 4000 i control (IKA-Werke, Staufen), Ultraschallbad Bandelin Sonorex Technik (Schalltec GmbH, Mörfelden-Walldorf).

2 Vorgehensweise

Es wurden 3 verschiedene Ansätze (Enzymcocktail, Behandlung mit einzelnen Enzymen und 1 Ansatz, der die verschiedenen Behandlungsstufen durchläuft) getestet. Jeder Ansatz bestand aus 150 mL Enzymlösung in einem 250 Becherglas mit je 50 Federn.

a) Wirkung eines Enzymcocktails auf die Polierrückstände

Der Enzymcocktail bestand aus mehreren Enzymen. Dieser Enzymcocktail wurde bei 3 verschiedenen pH-Wert- und Temperaturkombination getestet: Ansatz 1 (pH 5,5 und 25 °C), Ansatz 2 (pH 5,5 und 35 °C) und Ansatz 3 (pH 6,5 und 25 °C). Der pH-Wert wurde mit NaOH bzw. HCl eingestellt. Zusätzlich wurde 1 mL Tensid Imbentin SG 43 AG zugesetzt. Die Inkubation erfolgte für 2 h in einem beheizten Schüttler mit 220 UpM. Anschließend wurden die Federn für 10 min. in VE-Wasser in einem Ultraschallbad gespült. Daraufhin wurden alle Probekörper im Luftstrom getrocknet und unter dem Licht-Mikroskop visuell beurteilt.

b) Wirkung eines Enzymcocktails auf Walnussschalengranulat

10 g des Walnussschalengranulats wurden 24 h in 150 mL des Enzymcocktails (pH 5,5 und 25 °C) behandelt. Nach dem Ansetzen wurde wie unter a) beschrieben verfahren.

c) Wirkung einzelner Enzyme auf die Polierrückstände

Nach dem Einwiegen der Substanzen wurde wie unter a) beschrieben verfahren. Einziger Unterschied war, dass in dem Ansatz mit Lipase kein Tensid war, um die Auswirkung des Tensides im Vergleich zu dem entsprechenden Ansatz aus d) zu untersuchen.

d) Durchlaufen verschiedener Behandlungsstufen

Bei diesem Ansatz durchliefen die Federn verschiedene Behandlungsstufen bei Temperaturen von 25 respektive 35 °C und pH-Werten von 5,5 bzw. 7 nacheinander. Die weitere Vorgehensweise war wie unter a) beschrieben.

3 Ergebnisse

a) Wirkung eines Enzymcocktails auf die Polierrückstände

Während dieser Versuchsreihe hat sich zunächst ein Ölfilm auf der Oberfläche der Ansätze gebildet, d. h. das Fett konnte erfolgreich aus den Nuten der Bauteile herausgelöst werden. Zum Ende hin waren die Lösungen schwarz gefärbt, was darauf hindeutet, dass ein Emulgieren durch das Tensid oder ein enzymatischer Abbau stattgefunden haben musste. Alle Ansätze zeigten überwiegend sehr gute Ergebnisse,

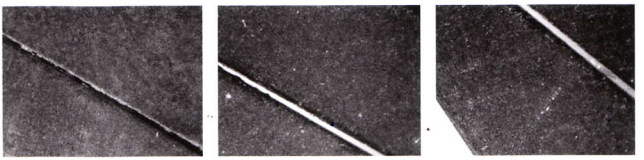

Abb. 3 bis 5: Wirkung eines Enzymcocktails auf Polierpastenrückstände in den Nuten von Füllfedern: vor der Behandlung (links), nach der Behandlung (Mitte und rechts)

vereinzelt befanden sich noch kleinere Reste in den Nuten (siehe *Abb. 3 bis 5*). Eine Temperatur- oder pH-Wert-Abhängigkeit konnte nicht erkannt werden.

b) Wirkung eines Enzymcocktails auf das Walnussschalengranulat

Die *Abbildungen 6* und *7* zeigen deutlich, dass eine Veränderung des Walnussschalengranulates durch die Enzym-Behandlung stattgefunden hat. Die schwarze Schicht auf den Körnern (Polierpaste mit Metallabrieb, siehe *Abb. 6*) wurde vollständig entfernt (vgl. *Abb. 7*), was auch mit der beobachteten Schwarzfärbung der Lösungen korrelierte. Außerdem hatte sich auch die Oberfläche und auch die Größe der Körner verändert, wodurch ein Herauslösen aus den Nuten ermöglicht wird.

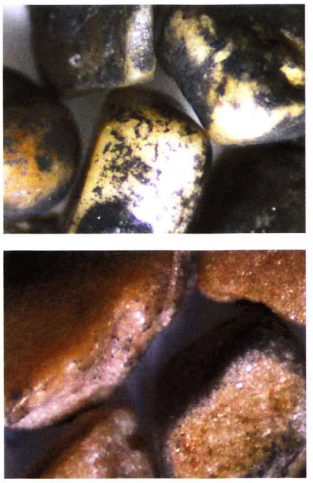

Abb. 6 und 7: Walnussschalengranulat vor (oben) und nach (unten) der Enzymbehandlung mit einem Enzymcocktail

c) Wirkung einzelner Enzyme auf die Polierrückstände

Die nachfolgenden Beobachtungen wurden nach dem Einwirken einzelner Enzyme auf die Polierpastenrückstände in den Nuten der Federn gemacht: Einzelne Enzyme zeigten keine Reinigungswirkung.

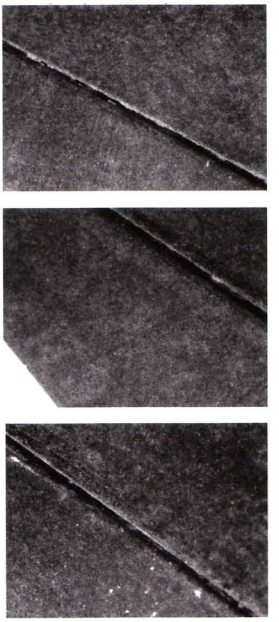

Abb. 8 bis 10: Enzym-Ansätze ohne erkennbare Wirkung auf die Polierpasten-Rückstände in den Nuten der Federn

Einige Enzyme zeigten vereinzelt ein Herauslösen der Polierreste aus den Nuten der Federn (*Abb. 11* und *12*).

Verhältnismäßig gute Ergebnisse wurden bei Protease- (*Abb. 13*) bzw. Lipase-Behandlung (*Abb. 14*) beobachtet. Allerdings konnten auch durch diese

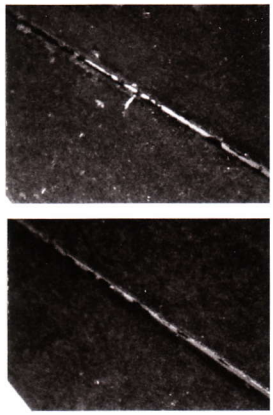

Abb. 11 und 12: Enzym-Ansätze mit vereinzelt erkennbarer Wirkung auf die Polierpasten-Rückstände in den Nuten der Federn

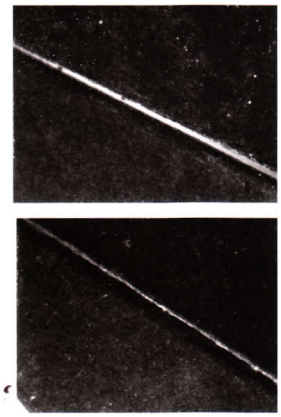

Abb. 13 und 14: Enzymansätze mit Wirkung auf die Polierpasten-Rückstände in den Nuten der Federn: Protease (oben) und Lipase ohne Tensid (unten)

beiden Ansätze nicht alle Rückstände entfernt werden (die Nuten waren durchgängig mit nur Resten an den Wänden). Im Vergleich zu den Ansätzen mit Lipase war die Oberfläche der Federn im Protease-Ansatz jedoch matter, was auf einen zurückgebliebenen Fettfilm schließen lässt. Insgesamt war die Reinigungsleistung der Lipase etwas schlechter als die der Protease, aufgrund des Fehlens des Tensides, wie in den nachfolgenden Untersuchungen gezeigt werden konnte.

d) Durchlaufen verschiedener Behandlungsstufen

Durch eine Enzym-Kombination mit einem Tensid konnte eine 100%ige Reinigung erzielt werden. Bereits nach der ersten Stufe waren die Nuten der Federn frei von Polierpasten-Rückständen, sogar im Bereich der Spitzen, wo sich die Nuten verjüngen. Aufgrund der Tatsache, dass die Federn schon nach dem ersten Behandlungsschritt der Behandlungskette keine Polierpasten-Rückstände mehr in den Nuten aufwiesen, kann über die Wirksamkeit der nachfolgenden Behandlungsstufen keine Aussage getroffen werden. Der angestrebte Reinigungsgrad von 98 % konnte erreicht werden.

4 Zusammenfassung

Das Polieren von Metalloberflächen erfolgt in vielen Unternehmen aus Umweltaspekten neuerdings in einem Bett von Walnussschalengranulat. Nach dem Polieren bleiben jedoch vielfach Polierpastenrückstände und vor allem Abrieb in Vertiefungen oder Bohrungen oder Nuten zurück, was eine zum Teil sehr aufwendige, manuelle Nachbearbeitung erfordert.

Mit Hilfe einer enzymbasierten Reinigung in Kombination mit einem fettlösenden Reiniger in einem Ultraschallbad war es auf Anhieb möglich, die in

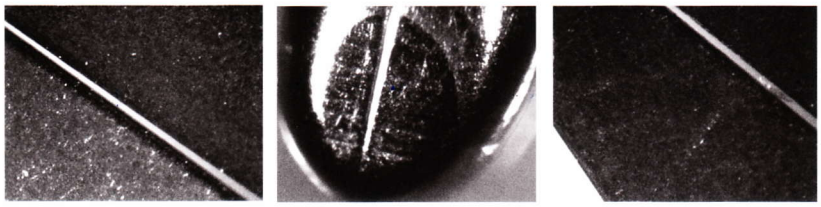

Abb. 15 bis 17: Ergebnisse der von Polierpasten-Rückstände gereinigten Füllerfeder-Nuten – von 1 000 Federn wies nur noch maximal eine einen Rückstand in den Nuten auf

Nuten (von Füllerfedern) hängenden Polierpasten- und Walnussschalenreste zu entfernen.

5 Ausblick

Das Verfahren konnte zwischenzeitlich nach einer weiteren Optimierung der Versuchsparameter (Enzymkonzentration, Einwirkzeit, pH, Ultraschalldauer, Tensid-Art, u.a.), in die bereits bestehenden Anlagen und Prozessschritte der Firma integriert werden. Nach Integration der enzymatischen Reinigung in die Produktion einer Füllfedern-herstellenden Firma wird das Verfahren nun seit 5 Jahren störungsfrei eingesetzt.

Der angestrebte Reinigungsgrad von 98% konnte problemlos erreicht werden, er liegt bei einer Fehlerrate von 1:10000. Die Wirtschaftlichkeit war innerhalb kürzester Zeit gegeben: die Firma hat rund 30 Euro Enzymkosten pro Monat an Betriebskosten (Lieferant sind die ASA-Spezialenzyme in Wolfenbüttel).

Literatur

[1] Klocke, F: Fertigungsverfahren, Springer Verlag (2005)

[2] http://www.optaminerals.com/Abrasives/Walnut-Shells.html, abgerufen 2010

[3] Tikal, F.; Bienemann, R.; Heckmann, L.: Schneidkantenpräparation: Ziele, Verfahren und Messmethoden, kassel university press GmbH, Kassel (2009)

[4] Weber, W.; Liedek, J.; Konrad, T.; Herschlein, W.: Reibeikörper in Fließpasten zur Handreinigung, HERWEchemisch-technische Erzeugnisse GmbH , Sinsheim-Dühren (2010)

[5] Goppelsröder, A.: Dissertation: Untersuchungen über die Bildungsmechanismen von Huempe (Palo podrido), einer südchilenischen Weißfäule, Fakultät für Bio- und Geowissenschaften, Universität Karlsruhe (1991)

[6] Schmidt, O.: Wood and tree fungi: biology, damage, protection, and use, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg (2006)

[7] Schön, G.: Pilze: Lebewesen zwischen Pflanze und Tier, Verlag C.H. Beck oHG, München (2005)

[8] Kuhad R.C.; Singh, A.: Lignocellulose Biotechnology, International Publishing House, Delhi (2007)

[9] Wohlgemuth, J.: Grundriss der Fermentmethoden: Ein Lehrbuch für Mediziner, Chemiker und Botaniker, Bibliolife (2009)

[10] Löffler, G.: Basiswissen Biochemie, Springer Medizin Verlag, Heidelberg (2008)